

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE
MATERIAIS**

**SIMULAÇÃO VIA ELEMENTOS FINITOS DA ETAPA DE RESFRIAMENTO DA
MOLDAGEM ROTACIONAL**

CLÁUDIA FRANCINE MACHADO CANOVA

PONTA GROSSA - PR

2004

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE
MATERIAIS**

**SIMULAÇÃO VIA ELEMENTOS FINITOS DA ETAPA DE RESFRIAMENTO DA
MOLDAGEM ROTACIONAL**

Cláudia Francine Machado Canova

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em
Engenharia e Ciência de Materiais
como requisito parcial à obtenção do
título de MESTRE EM ENGENHARIA
E CIÊNCIA DE MATERIAIS.

Orientador: Prof. Dr. Benjamim de Melo Carvalho
Co-orientador: Prof. Dr. Moisés Meza Pariona
Agência financiadora: CAPES

PONTA GROSSA - PR
2004

C227s Canova, Cláudia Francine Machado
Simulação via elementos finitos da etapa de
resfriamento da moldagem rotacional / Cláudia Francine
Machado Canova. Ponta Grossa, 2004.
104 f.

Dissertação (Mestrado) – UEPG – Engenharia de
Materiais. Área de concentração: Desenvolvimento e
Caracterização de Materiais
Orientador: Prof. Dr. Benjamim de Melo Carvalho

1-Moldagem rotacional. 2-Elementos finitos. 3-ANSYS™.
4-Cristalização. I.T.

TERMO DE APROVAÇÃO

CLÁUDIA FRANCINE MACHADO CANOVA

SIMULAÇÃO VIA ELEMENTOS FINITOS DA ETAPA DE RESFRIAMENTO DA
MOLDAGEM ROTACIONAL

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora:

Orientador: Prof. Dr. Benjamim de Melo Carvalho

Departamento de Engenharia de Materiais, UEPG/PR

Prof. Dr^a: Rosário Elida Suman Bretas

Departamento de Engenharia de Materiais, UFSCar/SP

Prof. Dr. Carlos José Granado

Departamento de Engenharia de Materiais, UEPG/PR

Ponta Grossa, 15 de dezembro de 2004

DEDICATÓRIA

Ao meu marido Alessandro e filho Gustavo, pelo carinho e compreensão no período deste trabalho.

Aos meus pais Eny e Antonio, pelo incentivo e ajuda durante este período.

Engenheira de Materiais pela UEPG (1999).

AGRADECIMENTOS

- Ao professor e orientador Benjamim de Melo Carvalho, pela compreensão, amizade e excelente orientação no período de realização deste trabalho.
- À Universidade Estadual de Ponta Grossa e a seus professores por ter propiciado condições para realização deste trabalho.
- À CAPES pela concessão da bolsa.
- Ao professor Moisés Meza Pariona, pela oportunidade dada em se utilizar os computadores do seu projeto, bem como a utilização do Software ANSYS™.
- Ao Anderson Mossi pela grande colaboração neste trabalho.
- Ao meu esposo Alessandro pelo carinho, apoio e incentivo em todos os momentos, a sempre prosseguir até o final deste trabalho.
- Ao Gustavo por nos transmitir muita alegria e carinho, me incentivando sempre.
- Aos meus pais Eny e Antonio pelo grande apoio, amizade, incentivo e pela grande dedicação e carinho dirigidas ao Gustavo, permitindo a realização deste trabalho.
- Aos meus irmãos pelo incentivo e apoio.
- A todas as pessoas que, de certa forma, contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

A proposta do presente trabalho foi simular a fase de resfriamento do processo de moldagem rotacional para avaliar a influência de algumas variáveis no tempo de resfriamento, que é o mais longo no processo. O software ANSYSTM foi usado para realizar a simulação pelo método dos elementos finitos, o que permitirá em trabalhos futuros se trabalhar com geometrias complexas. No entanto, na presente simulação foi usado molde com geometria esférica. O efeito do processo de cristalização de polímeros na fase de resfriamento foi avaliado pela incorporação do calor de cristalização na curva de entalpia. Usando este procedimento, foi possível observar o efeito da cristalização no perfil de temperatura em função do tempo, comparando com a correspondente curva teórica para um polímero amorfo similar. Foi avaliado também, o efeito de diferentes valores de coeficientes de transferência de calor por convecção do ar externo e o efeito de se usar um polímero com condutividade térmica maior, devido ao uso de cargas como o alumínio. A validação dos resultados de rotomoldagem simulados via ANSYSTM foi feita por comparação com dados experimentais e simulados de literatura, tendo sido verificada uma boa concordância. No presente trabalho também foi feita uma validação da simulação via ANSYSTM da solidificação de polímeros envolvendo transformação de fase através de comparação com experimentos de choque térmico. Neste caso, amostras de polietileno de baixa densidade e polietileno de baixa densidade com alumínio, oriundos da reciclagem de embalagens Tetra Pak, foram utilizadas na forma de discos e submetidas a choque térmico, onde se registrou o perfil de temperatura em função do tempo para diferentes velocidades de resfriamento, indicando diferentes valores de coeficiente de transferência de calor por convecção. A simulação via ANSYSTM, possibilitou um bom ajuste às curvas experimentais. As simulações indicaram que o coeficiente de transferência de calor por convecção do ar externo é o fator que mais afeta o perfil de resfriamento. Verificou-se também que a condutividade térmica do polímero não afeta de maneira significativa a velocidade de

resfriamento e que o calor liberado no processo de cristalização apresenta influência significativa, devendo necessariamente ser incorporado na simulação do perfil de temperatura. Estes comportamentos se mostraram coerentes com os observados na simulação do perfil de temperatura da rotomoldagem.

Palavras-chave: rotomoldagem, simulação, elementos finitos, ANSYSTM, solidificação.

FINITE ELEMENT SIMULATION OF THE COOLING PHASE OF ROTATIONAL MOLDING PROCESS

ABSTRACT

The purpose of the present work was to simulate the cooling phase of the rotational molding in order to evaluate the influence of some variables in the cooling time, that is the longest one in the process. ANSYSTM software was used to perform the simulation using the finite element method, thus it will be possible to work with complex geometries in future works. However, in the present simulation a spherical mold was used. The effect of the crystallization process of polymer during the cooling phase was evaluated by the incorporation of the heat of crystallization in the curve of enthalpy. Using this procedure it was possible to observe the effect of the crystallization process on the temperature profile as a function of time for the polymeric part. It was possible to compare this profile with the correspondent theoretical curve for a similar amorphous polymer. It was evaluated also the effect of different values of convection heat transfer coefficients for the external air and the effect of using a polymer with a higher thermal conductivity, associated to the use of fillers as the aluminum. The validation of the simulated results of the cooling phase of rotational molding was done by comparison with experimental and simulated results from literature, being obtained good agreement. In present work it was performed also a validation of the ANSYSTM simulation of solidification process of polymers involving crystallization by comparison with data from quenched slabs experiments. In this case, low density polyethylene samples and low density polyethylene with aluminum, from recycled Tetra Pak packages, were used in disc shapes and submitted to quenching, being recorded the temperature profile as a function of time in different cooling rates. The simulation in the software ANSYSTM allowed a good agreement between experimental and simulated curves. It was

observed that the convection heat transfer coefficient for the external air is the main variable that control the process and that the thermal conductivity of polymer does not play an important role in the process. It was observed also that the heat released in the crystallization process presents a significant role and that it is important to include this phenomena in the simulation.

Key words: rotational molding, simulation, finite elements, ANSYSTM, crystallization.

SUMÁRIO

BANCA EXAMINADORA.....	i
DEDICATÓRIA.....	ii
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	iv
ABSTRACT.....	vi
SUMÁRIO.....	viii
ÍNDICE DE TABELAS	x
ÍNDICE DE FIGURAS	xi
 1. Introdução	 15
2. Revisão Bibliográfica	17
2.1 Moldagem Rotacional.....	17
2.1.1. Descrição do Processo.....	17
2.1.2. Principais vantagens da Rotomoldagem	18
2.1.3. Aspectos característicos da Moldagem Rotacional	19
2.1.4. Principais características e propriedades do material para a moldagem rotacional.....	22
2.2 Transferência de Calor.....	28
2.2.1. A Equação da Difusão de Calor	28
2.3 Alternativas para se incorporar a cristalização (solidificação) de um polímero na simulação da etapa de resfriamento	32
2.3.1. Modelos cinéticos de cristalização	32
2.3.2. Método da Entalpia	36
2.4 Simulação Computacional de Processos.....	38
2.5 Método dos elementos finitos	44
2.5.1. Problemas de campo	47
a) – Descrição do problema.....	47
b) – Transferência de calor	48
2.5.2. Condução de calor não-linear transiente, incluindo mudança de fase.....	48
3. Materiais e Métodos.....	53
3.1 Materiais.....	53
3.2 Metodologia	55
3.2.1. Simulação com o Software ANSYS™	55

3.2.2. Levantamento de dados de cristalização não-isotérmica em DSC.....	63
3.2.3. Obtenção das Curvas de Entalpia em função da temperatura.....	64
3.2.4. Obtenção do perfil experimental de temperatura em condições de choque térmico.....	65
4. Resultados e discussões	68
4.1 Curvas de entalpia utilizadas na simulação de ensaios de choque térmico	68
4.2 Experimentos de choque térmico.....	71
4.2.1. Experimentos de choque térmico para o polietileno de baixa densidade com alumínio (PEBD+Al).....	72
4.2.2. Experimentos de choque térmico para o polietileno de baixa densidade (PEBD) puro:	76
4.3 Simulação da Rotomoldagem.....	82
4.3.1. Curva de entalpia utilizada para simulação da rotomoldagem	82
4.3.2. Validação da simulação da rotomoldagem através de comparação com resultados de literatura	83
5. Conclusões	93
6. Sugestões para trabalhos futuros	95
7. Referências Bibliográficas.....	96
ANEXO A.....	101
ANEXO B.....	103

LISTA DE TABELAS

Tabela 3-1 Propriedades do PEBD e PEBD com alumínio (oriundos da reciclagem das embalagens TetraPak) [38]..... 54

Tabela 4-1 – Calor de cristalização (ΔH_c) para o polietileno puro e para o polietileno + Al conforme obtido nos experimentos de DSC mostrados nas figuras 4.1 e 4.2... 70

LISTA DE FIGURAS

Figura 2-1 Diagrama esquemático do processo de moldagem rotacional [2].....	20
Figura 2-2 Traço de rotolog TM mostrando a temperatura do forno, do molde e temperatura interna através do ciclo do molde. X, é o exterior do molde; Y interior do molde; z, ar interior do molde [11].	27
Figura 2-3 Efeito do tempo de forno na resistência ao impacto [11].....	28
Figura 2-4 Volume de controle diferencial, dx, dy, dz, para a análise da condução de calor em coordenadas cartesianas [12].	30
Figura 2-5 Representação esquemática do molde, plástico sólido, plástico fundido, e transferência de calor do ar interno durante o processo de solidificação [28].	40
Figura 2-6 Representação esquemática do molde, abertura de ar, plástico sólido e transferência de calor do ar interno durante a parte 3 da fase 3 [28].	40
Figura 2-7 Perfil de temperatura versus tempo. (___ Molde experimental), (- - - Molde numérico), (..... Pó numérico), (_ _ _ Ar interno numérico) [28].	41
Figura 3-1 Geometria da esfera (1/64) de simetria, usada para simulação da rotomoldagem.....	56
Figura 3-2 Geometria utilizada para simulação dos discos, com 1/16 de simetria. ..	57
Figura 3-3 Malha ao longo da espessura para a geometria esférica (cor verde – polímero e cor rosa – molde).....	59
Figura 3-4 Malha da geometria do disco.	59
Figura 3-5 Exemplo de resultado de convergência mostrado no software ANSYS TM para um tempo de simulação de 1000s.....	63
Figura 3-6 Representação esquemática do arranjo utilizado nos experimentos de choque térmico [30].	66
Figura 3-7 Representação esquemática para determinação da posição do termopar nas amostras após ensaio de choque térmico.	67
Figura 4-1 Fluxo de calor Q(W/g) versus Temperatura (°C), para PEBD puro.....	69
Figura 4-2 Fluxo de calor (Q/W/g) versus Temperatura (°C), para PEBD com alumínio.....	69

Figura 4-3 Curva de entalpia do PEBD puro obtida a partir dos dados de cristalização a partir do fundido para a taxa de resfriamento de 10°C/min.....	70
Figura 4-4 Curva de entalpia do PEBD com alumínio obtida a partir dos dados de cristalização a partir do fundido para a taxa de resfriamento de 10°C/min.....	71
Figura 4-5 Perfil de temperatura do PEBD+Al experimental para resfriamento em ar natural (sem circulação forçada), correspondendo a posição $y/Z=0,26$. Perfil de temperatura simulado para posição $y/Z=0,26$ utilizando-se os parâmetros $h=10\text{W/m}^2\cdot^\circ\text{C}$ e $k=1\text{ W/m}\cdot^\circ\text{C}$	72
Figura 4-6 Perfil de temperatura do PEBD+Al experimental para resfriamento em ar forçado (com circulação forçada – V1), correspondendo a posição $y/Z=0,2$. Perfil de temperatura simulado para posição $y/Z=0,2$ utilizando-se os parâmetros $h=30\text{W/m}^2\cdot^\circ\text{C}$ e $k=1,0\text{ W/m}\cdot^\circ\text{C}$	73
Figura 4-7 Perfil de temperatura do PEBD+Al experimental para resfriamento em ar forçado (com circulação forçada – V2), correspondendo a posição $y/Z=0,26$. Perfil de temperatura simulado para posição $y/Z=0,26$ utilizando-se os parâmetros $h=40\text{W/m}^2\cdot^\circ\text{C}$ e $k=1,0\text{ W/m}\cdot^\circ\text{C}$	73
Figura 4-8 Perfil de temperatura do PEBD+Al experimental para resfriamento em ar forçado (com circulação forçada – V3), correspondendo a posição $y/Z=0,3$. Perfil de temperatura simulado para posição $y/Z=0,3$ utilizando-se os parâmetros $h=50\text{W/m}^2\cdot^\circ\text{C}$ e $k=1,0\text{ W/m}\cdot^\circ\text{C}$	74
Figura 4-9 Gradiente de temperatura para o PEBD (polietileno de baixa densidade) puro, no experimento de choque térmico, com $h=10\text{W/m}^2\cdot^\circ\text{C}$	75
Figura 4-10 Gradiente de temperatura para o PEBD com alumínio, no experimento de choque térmico, $h=10\text{W/m}^2\cdot^\circ\text{C}$	76
Figura 4-11 Perfil de temperatura do PEBD puro experimental para resfriamento em ar natural (sem circulação forçada), correspondendo a posição $y/Z=0,26$. Perfil de temperatura simulado para posição $y/Z=0,26$ utilizando-se os parâmetros $h=10\text{W/m}^2\cdot^\circ\text{C}$ e $k=0,5\text{ W/m}\cdot^\circ\text{C}$	77
Figura 4-12 Perfil de temperatura do PEBD puro experimental para resfriamento em ar forçado (com circulação forçada – V1), correspondendo a posição $y/Z=0,26$. Perfil de temperatura simulado para posição $y/Z=0,26$ utilizando-se os parâmetros $h=30\text{W/m}^2\cdot^\circ\text{C}$ e $k=0,5\text{ W/m}\cdot^\circ\text{C}$	77
Figura 4-13 Perfil de temperatura do PEBD puro experimental para resfriamento em ar forçado (com circulação forçada – V2), correspondendo a posição $y/Z=0$. Perfil de	

temperatura simulado para posição $y/Z=0$ utilizando-se os parâmetros $h=40\text{W/m}^2\cdot^\circ\text{C}$ e $k=0,5\text{ W/m}\cdot^\circ\text{C}$.	78
Figura 4-14 Perfil de temperatura do PEBD puro experimental para resfriamento em ar forçado (com circulação forçada – V3), correspondendo a posição $y/Z=0,2$. Perfil de temperatura simulado para posição $y/Z=0,2$ utilizando-se os parâmetros $h=50\text{W/m}^2\cdot^\circ\text{C}$ e $k=0,5\text{ W/m}\cdot^\circ\text{C}$.	78
Figura 4-15 Perfil de temperatura em função do tempo para PEBD e PEBD+Al, com $h=40\text{ W/m}^2\cdot^\circ\text{C}$.	81
Figura 4-16 Perfil de temperatura em função do tempo para PEBD [30] e PEBD [42].	82
Figura 4-17 Curva de temperatura versus entalpia para a rotomoldagem utilizada para validação dos resultados através da comparação com os resultados de Gogos et. al [30].	83
Figura 4-18 Perfis de temperatura em função do tempo para o molde, mostrando curvas de referência (simulada por Gogos e experimental de Nugent, como mencionada em Gogos) e simulada pelo ANSYS TM no presente trabalho para as mesmas condições.	84
Figura 4-19 Perfis de temperatura em função do tempo, mostrando curvas de referência (Gogos) e simulada pelo ANSYS TM (usando-se $h=50$ e $37\text{ W/m}^2\cdot^\circ\text{C}$). ...	85
Figura 4-20 Gradiente de temperatura no molde e polímero na etapa de resfriamento da rotomoldagem para o tempo de resfriamento de 590 s. Parâmetros utilizados na simulação: $h=25\text{ W/m}^2\cdot^\circ\text{C}$; $k_{\text{polímero}}= 0,23\text{ W/m}\cdot^\circ\text{C}$.	86
Figura 4-21 Perfis de temperatura em função do tempo para o polímero na posição da interface polímero-ar interno, mostrando a influência de diferentes valores de h (coeficiente de transferência de calor por convecção).	88
Figura 4-22 Perfis de temperatura em função do tempo, para $h=25\text{ W/m}^2\cdot^\circ\text{C}$, e $k=0,23$ e $0,46\text{ W/m}\cdot^\circ\text{C}$ (posição: polímero-ar interno).	89
Figura 4-23 Perfis de temperatura em função do tempo, para $h=50\text{ W/m}^2\cdot^\circ\text{C}$, e $K=0,23$ e $0,46\text{ W/m}\cdot^\circ\text{C}$, (posição: interface polímero -ar interno).	89
Figura 4-24 Perfis de temperatura em função do tempo, para $h=200\text{ W/m}^2\cdot^\circ\text{C}$, e $k=0,23$ e $0,46\text{ W/m}\cdot^\circ\text{C}$, (posição: interface polímero -ar interno).	90
Figura 4-25 Comparação de perfis de temperatura em função do tempo do PEBD (rel.) e PEBD+Al, na rotomoldagem.	91

Figura 4-26 Comparação dos perfis de temperatura em função do tempo com e sem cristalização, para diferentes valores de h	92
---	----

1. Introdução

O processo de rotomoldagem vem crescendo muito nos últimos anos. Dentre suas principais características destacam-se a obtenção de peças isentas de tensões residuais, livres de linhas de soldas, que resulta em produtos finais estáveis, mais flexíveis e resistentes a impactos, sem riscos de deformação ou rachadura. A rotomoldagem é muito utilizada na fabricação de peças ocas de grandes dimensões, como brinquedos, caixas d'água e tanques pulverizadores de defensivos agrícolas, ou peças muito pequenas e camadas duplas. Este processo trabalha com pressão atmosférica, então os moldes podem ser de paredes finas, ou seja, apresentam um custo mais baixo, comparado com moldes de outros processos, fazendo desta técnica uma importante alternativa quando a moldagem por injeção não é economicamente viável.

A rotomoldagem tem tudo para crescer no sul do país, mercado de maior concentração de fabricantes de máquinas e implementos agrícolas, pois o polietileno vem substituindo o aço e a fibra de vidro, expandindo-se cada vez mais pelo mercado de tanques para combustível de tratores e colheitadeiras.

A principal desvantagem da rotomoldagem é o tempo de ciclo muito longo, associado ao aquecimento e resfriamento, apresentando baixa produtividade. Outro problema é que ainda se trata de um processo pouco conhecido, quando comparado com processos como injeção e extrusão. Isto se deve em grande parte aos poucos estudos em universidades e centros de pesquisa e com isso se tem falta de um programa computacional comercial específico para simulação do processo. Por isto, este trabalho de simulação da etapa de resfriamento é importante, pois ajuda a conhecer as variáveis que mais afetam o processo, podendo indicar algumas mudanças na prática para tentar otimizá-lo. Com a grande taxa de crescimento da indústria da moldagem rotacional e com o recente avanço em instrumentação, permitindo a monitoração da temperatura no ciclo, parece que num futuro próximo esta perspectiva será significativamente modificada.

Como a fase de resfriamento da moldagem rotacional corresponde a um problema convencional de transferência de calor, o principal objetivo geral do presente trabalho foi usar o software comercial de uso geral ANSYSTM, na simulação da fase de resfriamento, que é a fase mais longa do processo. A grande vantagem desse software é que ele trabalha com o método de elementos finitos, permitindo assim, em trabalhos futuros, trabalhar com geometrias mais complexas, podendo-se simular processos reais.

Como objetivos específicos, o presente estudo procurou avaliar a influência de alguns parâmetros no perfil de resfriamento da moldagem rotacional. Um destes parâmetros foi o efeito da condutividade térmica do polímero, tendo em vista que o polietileno com alumínio, oriundo da reciclagem de embalagens TetraPak, apresenta condutividade térmica duas vezes maior que o polietileno puro. Portanto, se este parâmetro influenciar de maneira significativa o tempo de resfriamento, este pode ser um bom material para utilização na rotomoldagem. Um outro aspecto que procurou-se avaliar no presente estudo foi o efeito de diferentes coeficientes de transferência de calor por convecção do ar externo no perfil de resfriamento. Finalmente, como o polietileno é um polímero semi-cristalino e é o principal polímero empregado na moldagem rotacional, procurou-se avaliar através da simulação o efeito da liberação de calor associada ao processo de cristalização no atraso do resfriamento, quando comparado com polímero similar amorfo.

2. Revisão Bibliográfica

2.1 *Moldagem Rotacional*

2.1.1. Descrição do Processo

O princípio básico da rotomoldagem é relativamente simples. A resina plástica fria, em pó, granular ou forma líquida é colocada em uma metade de um molde metálico vazio. O molde é então fechado e submetido à rotação (normalmente de forma biaxial) em um ambiente aquecido (forno). Quando o molde se torna aquecido o suficiente, a resina adere a ele formando uma camada e, logo que todo o pó se funde, o molde rotativo é resfriado com ar ou um “spray” de água. Assim que a resina se solidifica a rotação é interrompida e o produto é removido [1].

Através do processo de rotomoldagem é possível a produção de uma infinidade de peças com detalhes até relativamente complexos em uma única operação, com muitas vantagens em relação aos processos convencionais de sopro e injeção. O processo é caracterizado pela sua relativamente baixa velocidade rotacional, tipicamente 4 – 20 revs/min [2].

Entre os vários sistemas de produção, o mais difundido é representado por equipamentos do tipo carrossel, normalmente na forma circular e composto de três estações de trabalho (forno, carga e descarga, e resfriamento), providos de braços fixos ou independentes [3].

Em outro tipo de máquina (“rock and roll”), o molde vai do começo ao fim do processo em movimento de balanço – rotação de 360 graus sobre um eixo e movimento oscilatório em um eixo perpendicular. Este processo é mais adequado quanto se deseja produzir peças extremamente grandes, onde seria inviável a rotação nos dois eixos.

Em ambos tipos de máquinas, há muitas permutações de uma seqüência de aquecimento e resfriamento do molde, bem como muitas combinações de áreas simples e múltiplas de aquecimento e resfriamento. O aquecimento é normalmente realizado usando um forno de aquecimento a gás,

também sendo usados métodos de aquecimento condutivo, indutivo e dielétrico [2].

2.1.2. Principais vantagens da Rotomoldagem

Dentre as principais vantagens da rotomoldagem, destacam-se:

- os moldes utilizados no processo de rotomoldagem são construídos para trabalhos a baixa pressão e não são necessários moldes com alta resistência mecânica. Isso reduz seus custos a um mínimo, e também o tempo de confecção do molde é reduzido, (o molde utilizado para a rotomoldagem é o de menor custo do mercado);
- moldes de diferentes tamanhos e formas podem ser simultaneamente utilizados em um mesmo ciclo;
- capacidade de moldar peças que atinjam até 2,8 metros de circunferência;
- peças de contornos complexos podem ser facilmente rotomoldadas. Características especiais como dupla camada são fáceis de serem produzidas, sendo o processo ideal para a produção de peças com até cinquenta milímetros de espessura;
- as partes apresentam boa uniformidade de espessura de parede comparado com processos como sopro e termoformagem;
- os produtos são livres de tensões, pontos de solda e marcas de injeção ou sopro. Peças com alta durabilidade e resistência mecânica são obtidas na rotomoldagem[1].

Uma desvantagem da rotomoldagem é o fenômeno de empenamento que ocorre na peça. Ou seja, uma distorção da peça plástica que ocorre geralmente após o término do resfriamento da peça recentemente produzida, sendo causado por tensões internas não uniformes, principalmente associado ao resfriamento assimétrico; isto é, na parte interna ocorre resfriamento mais

lento e na parte externa da peça, resfriamento mais rápido, pois está mais próxima ao molde. Quanto maior o gradiente de temperatura ao longo da espessura, maior o empenamento da peça.

Tem-se utilizado muito o processo de rotomoldagem na fabricação de caixas d'água. Destacando-se como principal vantagem o peso das caixas, que é muito menor quando comparado a caixas de fibrocimento. E também produtos livres de linhas de solda e tensões residuais propiciando maior resistência a impactos e maior flexibilidade [3].

A rotomoldagem está sendo muito utilizada na fabricação de peças que são acopladas em máquinas agrícolas, como tanques pulverizadores de polietileno. Esses tanques eram confeccionados com poliéster reforçado com fibra de vidro, demandando muito tempo de produção [3].

Os custos mais acessíveis dos moldes em alumínio fundido para a rotomoldagem dos materiais em polietileno têm influenciado bastante as decisões das empresas que buscam ajustar a demanda dos produtos aos gastos feitos para a sua produção. Assim, na maior parte dos casos, se dá a escolha da rotomoldagem como o processo de produção destinado a fabricar linhas tradicionais de produtos ou dar início a novos projetos e desenvolvimentos [3].

2.1.3. Aspectos característicos da Moldagem Rotacional

A moldagem rotacional é um processo realizado à pressão atmosférica que produz peças quase livres de tensões, como já comentado no item 2.1.2. O fato de não haver tensões no fundido quando ele é formado é a maior vantagem que a moldagem rotacional tem, superior a todos os outros métodos de fabricação de peças plásticas. Os seguintes passos (a) abastecimento do molde, (b) aquecimento, (c) resfriamento e (d) extração da peça são mostrados na figura 2.1. Este diagrama é somente a propósito de ilustração. Na realidade, há muitos tipos de máquinas comerciais para fabricação de peças poliméricas usando o princípio da moldagem rotacional [2].

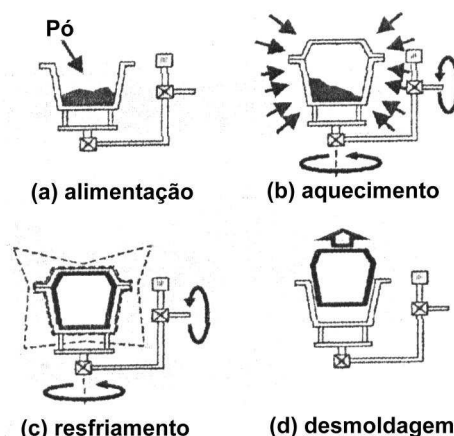


Figura 2-1 Diagrama esquemático do processo de moldagem rotacional [2].

Então o ciclo do processo de rotomoldagem é baseado em quatro etapas bem definidas:

- 1 – *Alimentação*: pesa-se a quantidade de material, dependendo do tipo de peça a ser produzida, a qual será colocada dentro de uma das partes do molde, que depois de fechado será fixado diretamente ao braço da máquina.
- 2 – *Aquecimento*: fechado e alimentado o molde, este começa a girar em duas direções de 90° e entra numa câmara quente (forno), onde este ficará por tempo determinado até que todo o material no interior do molde esteja fundido.
- 3 – *Resfriamento*: com o material fundido, o molde ainda com rotação, passará para outra estação onde através de ventilação forçada ou combinada com aspersão de água, resfriará, solidificando o material que por sua vez está totalmente aderido a superfície interna do molde. Por determinado tempo este ficará nessa estação de resfriamento, até atingir a temperatura para a desmoldagem.
- 4 – *Desmoldagem*: nesse estágio, com a diminuição da temperatura, ocorre a solidificação do material no interior do molde. E a peça, já apresentando certa resistência é retirada do molde pelo operador. Após a desmoldagem, faz-se a limpeza e realimentação para o início do ciclo novamente.

Na fase de aquecimento há um fenômeno que envolve a coalescência das partículas de pó, também chamada de sinterização. O tempo requerido para que esta sinterização ocorra é o maior na etapa de aquecimento na moldagem rotacional. Com esta sinterização das partículas, as bolhas desaparecem e a estrutura da peça moldada é melhorada. Uma peça moldada com uma coalescência do pó incompleta apresentará uma alta porosidade e conseqüentemente baixos valores nas propriedades mecânicas. Então um modelo de sinterização é necessário para simular e prever o comportamento no ciclo e avaliar a rotomoldabilidade de vários polímeros [4].

Em um trabalho anterior [4], utilizou-se uma aproximação microscópica para estudar a sinterização das partículas de pó sob condições controladas. Apesar da moldagem rotacional envolver coalescência de aglomerados de pó, neste trabalho, o estudo foi limitado a coalescência de somente duas partículas. Foram avaliados os efeitos das propriedades do material e condições experimentais na sinterização. Os resultados de sinterização experimental foram comparados com modelos matemáticos avaliados na literatura [4].

Em uma outra pesquisa foi apresentado um estudo sobre a remoção de bolhas de polímeros fundidos, e sua influência nas propriedades do material. Foi desenvolvido um modelo rigoroso, que inclui os parâmetros relevantes no processo de formação de bolhas, tais como tensão superficial, viscosidade e difusão [5]. Neste estudo concluiu-se que a dissolução de bolhas depende do tamanho inicial da bolha, tensões superficiais e concentração de ar no polímero fundido, mas não é consideravelmente influenciada pela viscosidade do fundido. O fator mais importante que governa a dissolução de bolhas é a quantidade de bolhas inicialmente presente no polímero fundido [5].

Em GOGOS [6], desenvolveu-se um sistema para obter o encolhimento de bolhas dentro de várias condições de saturação no polímero fundido. Em outro trabalho, WANG e KONTOPOULOU [7] estudaram a utilização de dois copolímeros de etileno na moldagem rotacional, ou seja, verificaram o efeito da estrutura molecular na processabilidade. Esses copolímeros podem ser

rotomoldados, apresentando peças com excelente flexibilidade, resistência à impacto e aparência [7].

A incorporação de grandes quantidades de comonômeros apresentou baixa cristalinidade, resultando em baixas razões de sinterização e densificação, apresentando, portanto, mais bolhas e ductilidade melhorada. E também verificaram que a utilização do copolímero na forma de pó, em comparação com micropelletes, apresentou uma aparência da superfície melhorada, tempos de ciclo mais curtos e propriedades mecânicas melhores [7].

2.1.4. Principais características e propriedades do material para a moldagem rotacional

O material usado para a produção de peças rotomoldadas deve possuir características próprias para esta finalidade, pois depende de características diferentes das que os processos convencionais de moldagem de materiais poliméricos exige. Pode-se citar como as mais importantes:

- *fluência do pó* (fluência a seco), onde determinará a facilidade com que este preencherá todas as cavidades do molde;
- *fluência do fundido*, pois dela dependerá a uniformidade da espessura da parede da peça e a facilidade em se penetrar em formas complexas;
- bom grau de *estabilidade térmica*, onde o material polimérico será submetido a elevadas temperaturas em elevados períodos de tempo.

Estas características são facilmente encontradas, sendo a viabilidade econômica o principal ponto a ser analisado, dependendo também do tipo de acabamento e resistência mecânica que a peça necessitará. Os materiais mais usados, onde possuem boa relação custo/benefício são o polietileno e o polipropileno [1].

Em geral, propriedades como rigidez, contração, resistência química e dureza aumentam com o aumento da densidade, entretanto, outras

propriedades como resistência ao impacto tenderão a decrescer com o aumento da densidade.

Há também outros grupos de polietileno de baixa densidade com moléculas com muitas cadeias laterais curtas, mas com ocorrência bem controlada fazendo com que um polietileno de baixa densidade linear (LLDPE) tenha mesma dureza e resistência que um polietileno de baixa densidade (LDPE) com a mesma densidade, mas mantendo as propriedades como tenacidade e resistência a fadiga.

Em geral, polietilenos são resistentes a muitos solventes a temperatura ambiente, embora hidrocarbonetos clorados e aromáticos irão causar inchamento. LLDPE e polietileno de alta densidade (HDPE) não têm solventes a temperatura ambiente, sendo estas características muito importantes para os reservatórios de defensivos agrícolas. Porém, sua resistência a luz ultravioleta é baixa. A maneira mais econômica de melhorar esta característica é a incorporação de negro de fumo, mas outros métodos também são possíveis. A absorção de água é muito baixa, mas pode ser melhorada se for usado negro de fumo.

O polietileno é um material que flui facilmente, pode ter valores de índice de fluidez (IF) maiores que 100 g/10 min, mas para rotomoldagem giram em torno de 2 a 8 g/10min. Se uma grande quantidade de detalhes complexos necessita ser reproduzida, um maior índice de fluidez é desejável. Entretanto, resistência ao impacto, resistência à intempéries e a produtos químicos diminui com o aumento do índice de fluidez e o tempo de ciclo aumenta com a diminuição do índice de fluidez.

O índice de fluidez (IF) dá uma indicação aproximada do peso molecular e da estrutura do polímero. Um material com um alto IF tem cadeias mais curtas e baixo peso molecular. Infelizmente, materiais com alto peso molecular não podem ser rotomoldados porque suas características básicas de fusão são incompatíveis com o processo. É importante também ressaltar que dois materiais podem ter o mesmo IF e diferentes distribuições de pesos moleculares. Esta característica é dependente do modo no qual as moléculas são distribuídas. Quanto mais estreita a distribuição, melhores serão as

propriedades mecânicas e menor será o empenamento. De outro lado, uma distribuição mais larga resultará em melhor processabilidade e uma melhor resistência à quebra por estresse [1].

A família de materiais para rotomoldagem é ampla, indo desde polietilenos de baixa, linear de baixa, média e alta densidade como comentado anteriormente, até polímeros com ligações cruzadas e copolímeros. Polímeros com ligações cruzadas resultam em materiais mais fortes e duros, com excelente resistência mecânica [1].

Todos os materiais para rotomoldagem requerem aditivos para melhorar sua performance tanto durante o processo quanto no produto acabado. Os pigmentos, usados para dar cor às resinas, têm melhores resultados quando adicionados ao plástico antes deste ser moído, mas isso aumenta o custo da resina e o preço final do produto. Por outro lado, a incorporação do pigmento no plástico moído leva a uma série de desvantagens como diminuição da resistência ao impacto [1].

Negro de fumo, entre 1,5 a 2,5% em peso, também é freqüentemente usado para reduzir o envelhecimento pela ação da luz solar. Estabilizadores UV (ultravioleta) são utilizados essencialmente para produtos que ficarão ao ar livre, e os sistemas mais eficientes para polietilenos são conhecidos como HALS (Hindered amines light stabilizers). A incorporação a seco não é muito eficiente sendo que melhores resultados são obtidos quando a incorporação é feita no reator, durante a síntese do polímero. A proteção oferecida pelos estabilizadores é dependente da espessura da peça fabricada, sendo que peças mais finas serão menos protegidas. Agentes anti-estáticos também são usados melhorando a condutividade elétrica da superfície da peça, diminuindo a atração de sujeira e pó para a superfície da peça [1].

O polietileno, quando utilizado sozinho, apresenta limitações dependendo da utilização. Então a excelente resistência química da poliamida (PA) pode ser aproveitada em aplicações que também requeiram resistência a impacto, acima da qual a PA teria condições de suportar, moldando-se uma película externa de polietileno sob uma camada interna deste material,

somando-se na estrutura composta as ótimas propriedades de um e de outro [3].

Embora apresentem grande resistência a impacto, os produtos rotomoldados estão sujeitos à baixa resistência à flexão. O que chama a atenção nos paletes rotomoldados é o fato de poderem ser produzidos com uma superfície externa fechada. O fato de se constituir em uma casca fechada, envolvendo um espaço oco, permite que esse espaço seja ocupado por reforços, procurando resolver o grande problema dos paletes plásticos que é a sua baixa resistência à flexão. A inserção de barras de aço, por exemplo, é uma possibilidade, mantendo-se a superfície externa sem frestas e a alta resistência a impactos, que caracterizam o rotomoldado. O plástico, por seu lado, protegerá os reforços de aço contra a abrasão e contra amassamentos [3].

As limitações do polietileno (PE) em termos de resistência acabam restringindo as aplicações dos produtos rotomoldados, visto que eles são predominantemente feitos com este material. O uso de cargas de reforço, no entanto, pode conferir ao polietileno as propriedades mecânicas necessárias às aplicações mais severas [9]. Então, estudando-se a possibilidade de se reforçar o PE com fibra de vidro e cargas, foi demonstrado que a incorporação de 25% em peso de fibra de vidro promoveu um aumento de 54% na resistência do PE, enquanto o módulo de flexão foi elevado em 40% [9].

A indústria de rotomoldagem atualmente cresce a uma taxa de 5% ao ano, evoluindo rapidamente de um método usado na fabricação de brinquedos para um processo que já é seriamente considerado pelos projetistas para a produção de peças que devam suportar cargas complexas e apresentar boas propriedades mecânicas [9].

O principal obstáculo para que este processo atinja maiores taxas de crescimento está na dependência do uso de polietileno (PE) como material para se conseguir as propriedades desejadas pelo usuário final. Infelizmente, o PE é inferior em termos de resistência e rigidez mecânica em relação a outros plásticos. O aumento de espessura dos produtos feitos de PE aumenta sua resistência mecânica, mas às custas de um aumento de preço que pode ser

inviável. Como resultado, produtos de PE rotomoldados atualmente ficam restritos às aplicações de menor severidade [9].

A moldagem rotacional de polietilenos expandido tem se tornado de modo crescente um importante processo na indústria. Ele tem sido usado para produzir peças em várias aplicações tais como, acessórios, brinquedos, e containeres de flutuação e bebidas. As estruturas destes materiais proporcionam muitas vantagens em produtos termoplásticos. Essas incluem um peso leve, excelente razão resistência/peso, superior capacidade de isolamento e capacidade de absorção de energia (incluindo choque, vibração e som). Peças com densidades variando de 0.2 a 0.9 g/cm³ podem ser produzidas usando resinas com quantidade de até 5% de agente de sopro [10].

Em OLIVEIRA & CRAWFORD [11], foi estudada a relação entre estrutura e propriedades do polietileno moldado rotacionalmente usando três diferentes quantidades de antioxidantes, 0,04%(padrão), 0,1% e 1% e duas diferentes atmosferas do molde, o ar e nitrogênio.

O comportamento mecânico das peças moldadas foi interpretado em termos da estrutura do polímero e do nível de degradação na superfície interna do produto rotomoldado. A resistência mecânica foi avaliada pelo teste de impacto, onde se observou que quando a temperatura máxima do gás dentro do molde aumenta, a resistência ao impacto também aumenta. Este aumento na resistência de impacto é observado pela sinterização melhorada do pó plástico/fundido com o tempo e a temperatura.

Durante o processamento por rotomoldagem, o plástico passa por uma série complexa de movimentos e mudanças de fases com a rotação do molde. Com moldagem por injeção ou extrusão é possível monitorar as condições do fundido através das condições de ciclo usando termopares e transdutores para medir a temperatura e pressão. Na moldagem rotacional, a rotação biaxial do molde torna tais medidas extremamente difíceis. Portanto, até recentemente, não era possível identificar de uma maneira precisa quando o pó tinha fundido no interior do molde. Entretanto, com o desenvolvimento do sistema “rotologTM”, que transmite dados de temperatura via ondas de rádio a partir de sistema

acoplado ao molde, se tornou possível tal acompanhamento. Assim, pesquisas recentes têm mostrado que se a temperatura do gás no interior do molde é monitorada através do ciclo, todos os estágios chave no processo são evidentes para o operador da máquina. A figura 2.2 ilustra todas as informações importantes para um ciclo típico de moldagem rotacional.

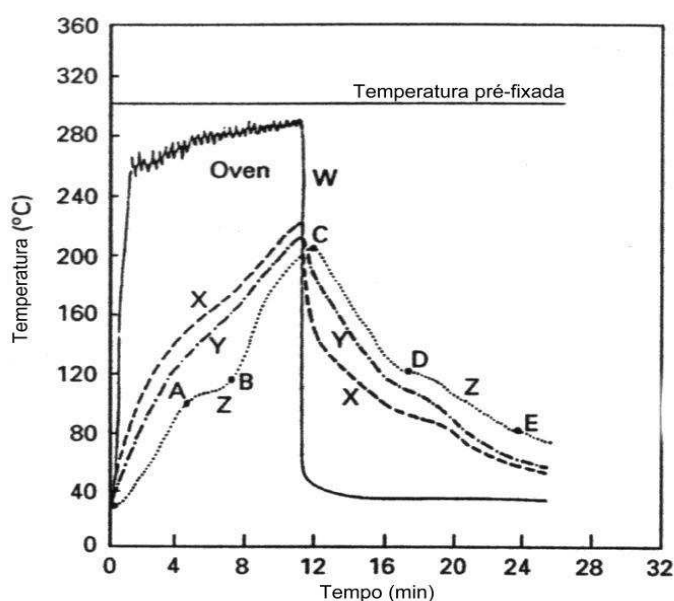


Figura 2-2 Traço de rotalog™ mostrando a temperatura do forno, do molde e temperatura interna através do ciclo do molde. X, é o exterior do molde; Y interior do molde; z, ar interior do molde [11].

A figura 2.3 ilustra a relação entre o tempo de forno e a resistência ao impacto do polietileno rotacionalmente moldado. Neste caso a temperatura do forno foi o parâmetro controlado.

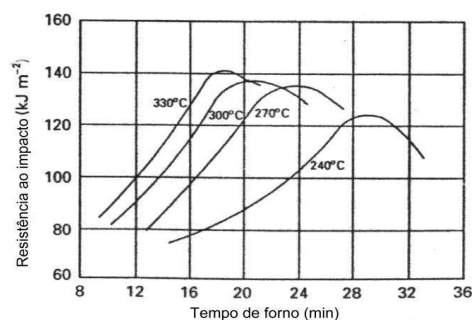


Figura 2-3 Efeito do tempo de forno na resistência ao impacto [11].

Observou-se acima que há relação entre a estrutura e as propriedades na rotomoldagem, ou seja, que as condições de aquecimento e resfriamento afetam a cinética e a morfologia do polietileno e isto afeta as propriedades. Isto é mais um motivo para se prever o perfil de temperatura no ciclo.

2.2 Transferência de Calor

2.2.1. A Equação da Difusão de Calor

Um dos principais objetivos da análise da condução de calor é determinar o perfil de temperatura em um meio, resultante da imposição de condições em suas fronteiras. Ou seja, deseja-se conhecer a distribuição de temperatura, que representa como a temperatura varia com a posição. Uma vez conhecida essa distribuição, o fluxo de calor por condução (fluxo térmico condutivo) em qualquer ponto do meio ou na sua superfície pode ser determinado através da lei de Fourier [12]. Para tanto, é necessário fazer um balanço de energia, aplicando a equação de conservação de energia num dado volume de controle para obter tal perfil de temperatura.

A equação geral de conservação de energia pode ser expressa da seguinte forma [13,14]:

$$\begin{aligned} \rho c_v \left\{ \frac{\partial T}{\partial t} + v_x \frac{\partial T}{\partial x} + v_y \frac{\partial T}{\partial y} + v_z \frac{\partial T}{\partial z} \right\} = & - \left(\frac{\partial q_x}{\partial x} + \frac{\partial q_y}{\partial y} + \frac{\partial q_z}{\partial z} \right) - \\ & - T \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} + \frac{\partial v_z}{\partial z} \right) - \left\{ \tau_{xx} \frac{\partial v_x}{\partial x} + \tau_{yy} \frac{\partial v_y}{\partial y} + \tau_{zz} \frac{\partial v_z}{\partial z} \right\} - \\ & - \left\{ \tau_{xy} \left(\frac{\partial v_x}{\partial y} + \frac{\partial v_y}{\partial x} \right) + \tau_{xz} \left(\frac{\partial v_x}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial x} \right) + \tau_{yz} \left(\frac{\partial v_y}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial y} \right) \right\} + \dot{q} \end{aligned} \quad (2.1)$$

onde

ρ = densidade do material

c_v = calor específico do material

v_x, v_y, v_z = componentes da velocidade da partícula fluida

x, y, z = coordenadas

$\tau_{xx}, \tau_{yy}, \tau_{zz}$ = tensões normais

$\tau_{xy}, \tau_{xz}, \tau_{yz}$ = tensões de cisalhamento

T = temperatura

v = volume específico

$\dot{q}$ = taxa de geração interna de calor

Como na rotomoldagem não há fluxo do material, os termos de velocidade são cancelados. E também, considerando-se fluxo de calor em uma única direção, a equação 2.1, pode se apresentar da seguinte forma:

$$\rho c_v \left(\frac{\partial T}{\partial t} \right) = - \frac{\partial q_x}{\partial x} + \dot{q} \quad (2.2)$$

Para a resolução da equação 2.2, deve-se utilizar uma equação que relacione o vetor fluxo de calor $\vec{q}$ à temperatura, ou seja, deve-se determinar uma equação constitutiva para o vetor fluxo de calor. Essa equação é a lei de

Fourier, que estabelece que o vetor fluxo de calor é proporcional ao gradiente de temperatura, ou seja [13,14]:

$$\vec{q} = -k \vec{\nabla} T \quad (2.3)$$

Em um meio homogêneo no interior do qual não existe movimento e onde a distribuição de temperatura $T(x,y,z)$ está representada em coordenadas cartesianas, pode-se aplicar a conservação de energia em um volume de controle infinitesimalmente pequeno (diferencial), dx , dy , dz , conforme mostrado na figura 2.4. Se existirem gradientes de temperatura, a transferência de calor por condução irá ocorrer através de cada uma das superfícies de controle. As taxas de transferência de calor por condução perpendiculares a cada uma das superfícies de controle nos pontos com coordenadas x , y , e z são indicadas pelos termos q_x , q_y e q_z , respectivamente [12].

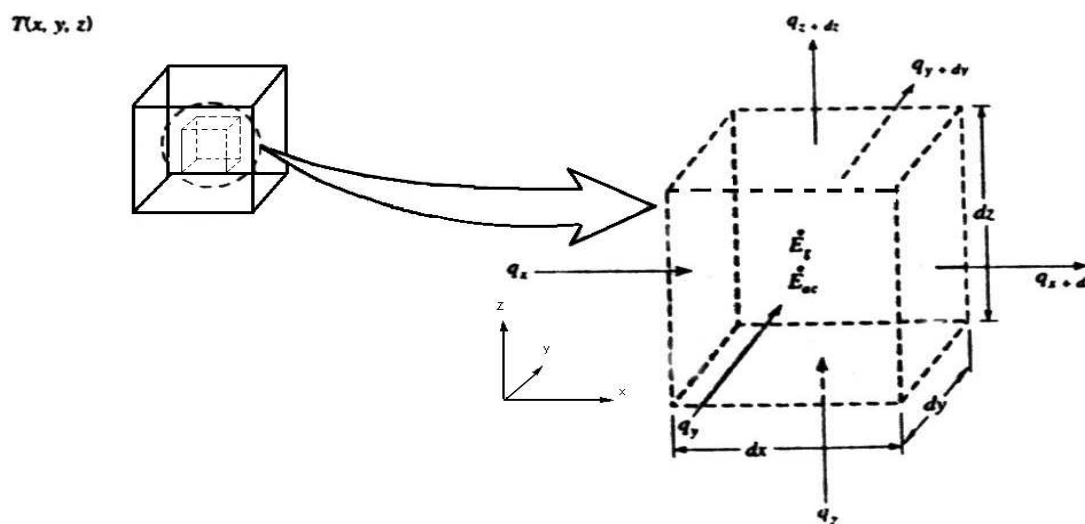


Figura 2-4 Volume de controle diferencial, dx , dy , dz , para a análise da condução de calor em coordenadas cartesianas [12].

Neste caso, a forma geral da equação de conservação de energia para o volume de controle será:

$$E_e - E_s + E_g = E_{ac} \quad (2.4)$$

Onde

E_e = energia que entra no volume de controle por condução

E_g = energia gerada no volume controle

E_s = energia que sai do volume de controle por condução

E_{ac} = energia acumulada no volume de controle

A energia gerada no volume de controle será:

$$E_g = q \, dx \, dy \, dz \quad (2.5)$$

A equação 2.5 é a geração de energia térmica no volume de controle. E q é a taxa na qual a energia é gerada por unidade de volume do meio (W/m^3) [12].

No presente estudo, esta energia gerada está associada à cristalização do polímero durante o processo de resfriamento da rotomoldagem, sendo considerada a condução de calor unidimensional com geração de calor, em coordenadas esféricas. Então será considerada a condução de calor na direção radial e em regime transiente, ou seja, ocorrem mudanças nas condições de contorno ao longo do tempo.

Para determinar a distribuição de temperatura em um meio, é necessário resolver a forma apropriada da equação de calor. No entanto, tal solução depende das condições físicas existentes nas fronteiras do sistema, e, se a situação muda ao longo do tempo, a solução também depende das condições existentes no sistema em um dado instante inicial. Com relação às condições de contorno, existem várias possibilidades usuais que são expressas de maneira simples em termos matemáticos [12].

No caso do presente trabalho a condição de contorno considerada é a chamada condição de Robin, que descreve a existência na superfície de um aquecimento (ou resfriamento) por convecção, e a sua representação matemática é obtida através de um balanço de energia na superfície.

2.3 Alternativas para se incorporar a cristalização (solidificação) de um polímero na simulação da etapa de resfriamento

Neste item far-se-á uma revisão de alguns modelos que descrevem a cinética de cristalização de polímeros. Porém neste trabalho, não se utilizou modelos de cinética de cristalização, pois o programa computacional comercial utilizado não permite a inserção de equação que descreva a cinética de cristalização. Portanto, entrou-se com a cristalização embutida nas curvas de entalpia, método este que será explicado posteriormente com maiores detalhes.

2.3.1. Modelos cinéticos de cristalização

Como visto no item 2.1, o principal material usado na moldagem rotacional é o polietileno. Como este material é semi-cristalino, observa-se a importância de se estudar sua cinética de cristalização, para que a equação 2.5 seja conhecida.

No item 2.2, também foi visto que na equação de conservação de energia, há o termo de energia gerada associada à cristalização, sendo então mais um motivo da importância da cinética de cristalização.

a) Modelos de Cinética de Cristalização Quiescente Isotérmica

O principal modelo de cinética de cristalização quiescente isotérmica foi desenvolvido por Avrami a aproximadamente 60 anos atrás [15, 16]. Avrami chegou à expressão que fornece o grau de cristalinidade relativo em função do tempo durante experimentos isotérmicos:

$$\theta(t) = 1 - \exp[-k(T)t^n] \quad (2.6)$$

onde k e n são os parâmetros de Avrami e estão relacionados ao mecanismo de cristalização. k é a constante de cristalização isotérmica e está associada à taxa de nucleação primária e à velocidade de crescimento das estruturas nucleadas; n depende do tipo de nucleação e da geometria das estruturas cristalinas formadas no processo de cristalização.

Em outro trabalho sobre modelos de cristalização quiescente, RAJAGOPAL [15] propôs um método alternativo para modelagem de cristalização, onde sua aproximação é diferente da aproximação usual baseada na equação de Avrami. Foi usada a segunda lei da termodinâmica, com a taxa de produção da entropia e outras quantidades especificadas, para obter a taxa de cristalização. Deste modo, a natureza irreversível da cristalização pode ser avaliada de maneira direta. Outro aspecto observado como vantagem é que a termodinâmica está diretamente ligada ao processo de cristalização, e, fatores que mais afetam a cristalização, tais como deformação, podem ser diretamente incluídos [17].

SUPAPHOL [18], avaliou a cinética de cristalização primária à partir do estado fundido do polipropileno sindiotático (PP-s), utilizando vários modelos de cinética de cristalização disponíveis. As análises foram feitas usando um procedimento de ajuste de dados, onde os dados experimentais foram ajustados diretamente em cada modelo, usando um programa de regressão não-linear de multi-variáveis. Dados experimentais foram obtidos pela análise por calorimetria diferencial de varredura (DSC – Perkin-Elmer) e os resultados mostraram que todos os modelos utilizados descreveram com relativo sucesso os dados experimentais [18].

b) Modelos de Cinética de Cristalização Quiescente Não-Isotérmica

Durante o processamento real de polímeros como, por exemplo, na moldagem por injeção, na fiação ou na moldagem rotacional a cristalização se

desenvolve quando o polímero está sendo submetido a resfriamento. Portanto, os modelos isotérmicos não são os mais adequados para a descrição do processo de cristalização durante o processamento.

A partir da equação de Avrami, Nakamura et al. [19, 20] desenvolveram a seguinte expressão:

$$\theta(t) = 1 - \exp \left\{ - \left[\int_0^t K(T) dt \right]^n \right\} \quad (2.7)$$

onde $\theta(t)$ é o grau de cristalinidade relativa no tempo t , n é expoente de Avrami e $K(T)$ é a constante de cristalização não isotérmica, que se relaciona à constante isotérmica de Avrami através da seguinte relação:

$$K(T) = [k(T)]^n \quad (2.8)$$

Deve-se mencionar também o modelo cinético não isotérmico proposto por Malkin et al. [21, 22] em meados da década de 80, pois é um modelo que não foi desenvolvido a partir da equação de Avrami. Além disso, foi proposto diretamente na forma diferencial, que é mais adequada à simulação numérica de processamento. Este modelo foi testado e aprovado pelo grupo do programa comercial Moldflow [23] para descrever o processo de cristalização na simulação da moldagem por injeção.

Em um trabalho recente [24], utilizou-se a equação de Malkin para descrever a cinética de cristalização de amostras de polipropileno, a qual se mostrou capaz de descrever com boa precisão os dados de cinética de cristalização da amostra de polipropileno graftizada com ácido acrílico, PPgAA. Ela também se mostrou compatível com o comportamento descrito pela equação de Nakamura, sendo capaz de reproduzir com relativa precisão os dados de cristalinidade relativa vs temperatura simulados através deste último modelo.

MUBARAK Y. et al. [25] estudaram por DSC as cinéticas de cristalização isotérmica e não-isotérmica do polipropileno isotático (iPP). A cinética de cristalização isotérmica foi analisada usando a equação de Avrami, sendo obtido um expoente de Avrami igual a três, que indica crescimento esferulítico tridimensional e nucleação instantânea. E os dados de cristalização não-isotérmica obtidas por DSC em conjunto com um método de regressão não-linear foram trabalhados para estimar os parâmetros cinéticos dos modelos matemáticos. Neste estudo, foi constatado que a cinética de cristalização seria melhor descrita pela modificação do modelo de Ozawa, incluindo tempos de indução [25].

Outro estudo foi desenvolvido por CHUAH, K. P. [26], na obtenção de cinéticas de cristalização não-isotérmica de polímeros, utilizando a equação de Ozawa. O método determina o expoente de Avrami, n , usando exclusivamente os dados confinados ao regime de cristalização primário. A equação de Ozawa é uma ferramenta que descreve o comportamento de cristalização não-isotérmica de polímeros. E o mais importante é que promove uma medida prática de avaliação do expoente de Avrami com confiança através de uma ampla faixa de resfriamento [26]. Entretanto, apresenta a limitação de ser aplicada apenas a condições de resfriamento a taxas constantes, o que não se verifica na prática.

VLACHOPOULOS [29] incorporou um modelo cinético de cristalização para simulação da moldagem rotacional. No caso, foi feita a simulação tanto da fase de aquecimento onde aparece o calor de fusão quanto da fase de resfriamento onde se deve incluir o calor de cristalização.

$$\frac{\partial}{\partial z} \left(k \frac{\partial T}{\partial z} \right) = \frac{d}{dt} (\rho c_p T) + \dot{q} \quad \begin{array}{l} \dot{q}_+ \rightarrow \text{fusão} \\ \dot{q}_- \rightarrow \text{cristalização} \end{array} \quad (2.9)$$

$\dot{q}$ é o termo fonte relacionado ao calor latente de transições de fase do material.

K é o coeficiente de condutividade térmica.

No caso do resfriamento, foi utilizado então o modelo cinético de cristalização, representado pela seguinte expressão:

$$\frac{dX_c}{dt}(t) = n_c \left(k_c + t \frac{dk_c}{dT} \frac{dT}{dt} \right) \left(k_c (t - t_{ind})^{n_c - 1} \right) * \exp(-k_c (t - t_{ind}))^{n_c} \quad (2.10)$$

onde

t_{ind} é o tempo de indução

k_c é o parâmetro cinético dependente da temperatura

n_c é o índice de Avrami

A grande desvantagem em se trabalhar com modelos cinéticos para se descrever o processo de cristalização, é que seus parâmetros cinéticos têm que ser determinados, demandando mais tempo comparado com simulações em que se utiliza o método de se embutir nas curvas de entalpia em função da temperatura o calor de cristalização. Em estudos científicos isto não é um problema, mas quando se tem como objetivo a simulação do processo de forma mais apropriada a situações práticas, a busca da simplicidade é também um fator importante. Assim, no presente estudo a cristalização será embutida na curva de entalpia, método este que é descrito a seguir.

2.3.2. Método da Entalpia

Uma outra alternativa para se incorporar nas simulações de resfriamento a geração de energia devido a cristalização é o uso das curvas de entalpia onde o calor latente de cristalização do polímero já está embutido. Uma

variante deste método é encontrada no trabalho de GOGOS G. et al. [27, 28], que utilizaram valores de calor latente de fusão e cristalização e o movimento da interface sólido-líquido para simular o processo de rotomoldagem, com o método matemático por diferenças finitas. Assim, de acordo com este método não é necessária uma equação de cinética de cristalização, considerando-se apenas que numa determinada temperatura, definida como temperatura de cristalização, se libera o calor associado ao processo de mudança de fase.

Como será mostrado no item 3.2.3, no presente trabalho o processo de cristalização foi incorporado na simulação do resfriamento da rotomoldagem sem a necessidade de equação de cinética de cristalização, utilizando-se, portanto, o que está sendo denominado de método da entalpia.

Como principal vantagem do método utilizado por Gogos, destaca-se o fato de não se utilizar uma equação de cinética para descrever a cristalização do polímero, considerando-se apenas que numa determinada temperatura, definida como a temperatura de cristalização, se libera o calor associado ao processo de mudança de fase. A desvantagem do método é que não reproduz o que realmente acontece com o polímero durante a cristalização, pois esta não se dá numa temperatura única, mas numa faixa de temperaturas, como pode ser comprovado por experimentos de DSC.

2.4 Simulação Computacional de Processos

Modelos de simulação computacional de processos têm sua importância largamente reconhecida, pois consolidam o conhecimento do processo em questão, reduzem e direcionam os experimentos, além de fornecer detalhes do processo que não podem ser obtidos experimentalmente [30].

Já existe em fase pré-comercial um programa para simulação da rotomoldagem de polímeros, que leva em conta dois aspectos isolados do processo: as características cinemáticas da rotação do molde e a transferência de calor para o polímero em pó. Estes fatores foram modelados de forma separada e então combinados em uma simulação completa. O programa de simulação é capaz de ler arquivos CAD, que descrevem a geometria de componentes rotomoldados reais, com a possibilidade de o usuário definir variáveis de processo como velocidades, razão entre velocidades e densidade em massa do material, para que o programa então preveja e apresente a distribuição de espessuras das paredes no produto moldado [31].

A distribuição da resina plástica durante a rotomoldagem é controlada por dois fatores principais. O primeiro deles é representado pelas características cinemáticas do molde. O molde sofre rotação em movimento biaxial, ou seja, ele “balança e roda”, para que a massa de resina plástica em pó entre em contato com todas as diferentes regiões da superfície interna do molde. Caso seja requerida uma espessura maior em uma determinada região do molde, então as velocidades relativas de rotação devem ser ajustadas para fazer com que essa área entre em contato mais freqüente com a massa de resina em pó.

O segundo parâmetro mais importante que afeta a distribuição das espessuras de parede é a temperatura. As características cinemáticas podem ser controladas de forma a fazer com que a resina entre em contato com o molde. Contudo, se a superfície do molde ou a camada de resina plástica já existente sobre ela não estiverem suficientemente quentes, o pó não aderirá a ela. Portanto, a temperatura do molde e a maneira como o calor é transferido através da massa de resina em pó fundida, depositada sobre a superfície do

molde, possuem influência preponderante sobre a distribuição final de espessuras da peça [31].

Como comentado no item anterior, GOGOS G. et al. [27, 28] desenvolveram um modelo teórico para simulação da rotomoldagem baseado na suposição que o pó é bem misturado. Somente os estágios iniciais do processo de moldagem rotacional até o final da deposição do pó plástico foram analisados.

Quando o molde resfria e o material solidifica, ocorre um encolhimento da peça em relação ao molde. Então, este trabalho [27,28] simplificou este problema considerando uma abertura de ar (gap) com uma espessura fixa entre o molde e a peça. O efeito de transferência de calor no encolhimento e no tempo de ciclo no processo de moldagem rotacional foi predito.

Verificou-se através do modelo numérico o efeito de vários grupos adimensionais no tempo de ciclo, com e sem encolhimento da peça polimérica. Para a realização desse trabalho GOGOS [28] utilizou polietileno em pó e molde esférico de aço. Considerou-se que as propriedades físicas são constantes (não variam com a temperatura), as quais foram especificadas no item 3.1 materiais e métodos, pois também foram utilizadas no presente estudo para validação das simulações.

GOGOS [28] dividiu a fase final da rotomoldagem em três partes. Na primeira parte o polímero fundido sofre um aquecimento adicional até que uma temperatura máxima seja atingida (este aquecimento adicional consolida o polímero pela remoção de bolha), seguida por resfriamento até a temperatura de cristalização. Na segunda parte a peça solidifica. E a terceira parte começa imediatamente depois que o polímero fundido é completamente solidificado e termina quando a peça é resfriada para a temperatura de desmoldagem [28].

O domínio computacional para a primeira parte incluiu o molde e a camada de polímero fundida. A segunda parte envolveu um problema de condução de calor transiente com mudança de fase. Para simplificar o modelo, foi assumido que a solidificação ocorreu em uma temperatura definida (o ponto de cristalização). O domínio computacional consistiu de três regiões diferentes, o molde, o plástico sólido e plástico fundido, conforme figura. 2.5. A interface

entre o plástico líquido e sólido permaneceu em uma temperatura constante, o ponto de cristalização do polímero. A outra superfície do molde foi resfriada por convecção e o ar interno aquecido perdia calor para o plástico líquido com a diminuição da temperatura [27, 28].

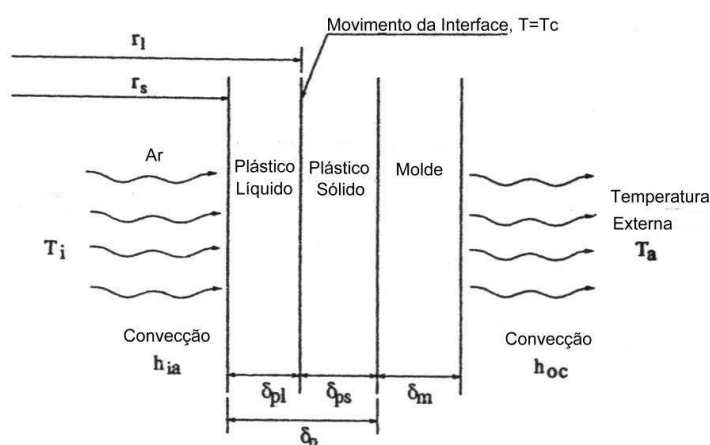


Figura 2-5 Representação esquemática do molde, plástico sólido, plástico fundido, e transferência de calor do ar interno durante o processo de solidificação [28].

Na terceira parte foram considerados dois casos: a) sem encolhimento, isto é, não ocorre separação da peça e molde durante resfriamento; b) com encolhimento, onde uma abertura de ar com espessura fixa está presente (figura 2.6).

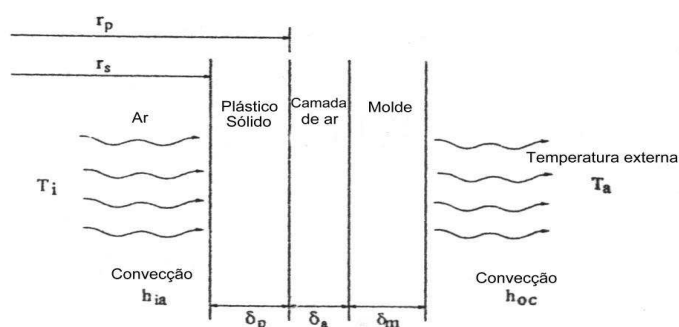


Figura 2-6 Representação esquemática do molde, abertura de ar, plástico sólido e transferência de calor do ar interno durante a parte 3 da fase 3 [28].

No modelo numérico em [27, 28] foi usado o método de diferenças finitas. O principal desafio encontrado foi o movimento da interface do plástico sólido/fundido (método de interface de Stefan) durante a solidificação. Outro desafio foi devido a não linearidade do problema pelo não conhecimento do movimento da interface durante a solidificação. Para resolver este problema, uma técnica iterativa foi utilizada em que a posição do movimento da interface foi assumida com uma temperatura de cristalização conhecida. As equações foram, então, repetidamente resolvidas até que a convergência da posição do movimento da interface foi conseguida [28].

A figura 2.7 mostra os resultados numéricos e experimentais obtidos por Gogos [28].

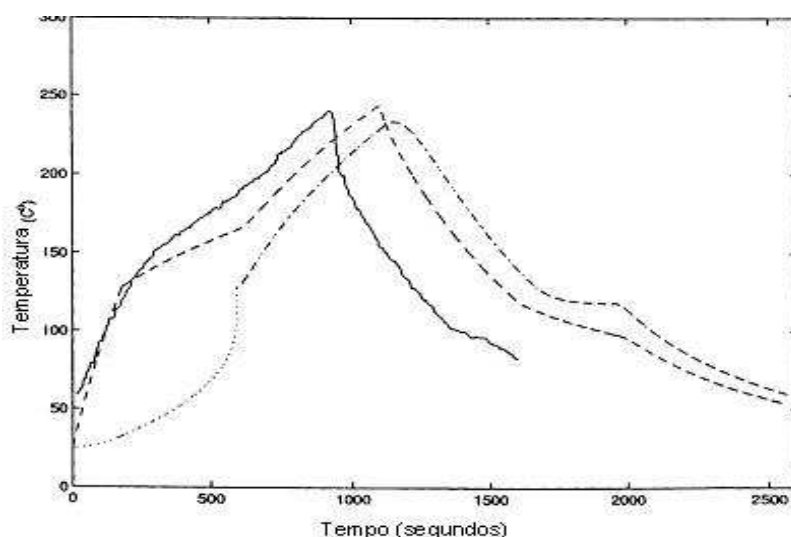


Figura 2-7 Perfil de temperatura versus tempo. (___ Molde experimental), (- - - Molde numérico), (..... Pó numérico), (-.-.- Ar interno numérico) [28].

No trabalho de VLACHOPOULOS [29], foi desenvolvido um modelo que melhor representa a natureza das transições em polímeros, considerando o calor latente (tanto de fusão quanto de cristalização), que é resultado da dependência do calor específico com a temperatura no intervalo da transição. Esta aproximação representa fusão e cristalização como um processo contínuo, não especificando uma temperatura única de fusão ou cristalização.

Então o principal objetivo desse trabalho foi a investigação de mecanismos de transferência de calor, envolvidos na moldagem rotacional de polímeros semi-cristalinos, introduzindo modelos apropriados de fusão e cristalização. VLACHOPOULOS [29] utilizou uma aproximação expressa na forma de entalpia para a solução de balanço de energia durante a moldagem rotacional do polietileno de baixa densidade linear [29], conforme mostrado a seguir:

Introduzindo a entalpia total na equação 2.9 tem-se:

$$H_t(t) = c_p T + \frac{q}{\rho} \quad (2.11)$$

onde q é uma função cuja derivada em relação ao tempo é $\dot{q}$

E a equação 2.9 pode ser reescrita como:

$$\frac{\partial}{\partial z} \left(k \frac{\partial T}{\partial z} \right) = \frac{d(\rho H_t)}{dt} \quad (2.12)$$

onde k é condutividade térmica (W/(m.K))

ρ é densidade (Kg/m³)

H_t é a entalpia total.

A equação acima mostra a relação entre entalpia em função do tempo ou temperatura. Usando esta aproximação, não há mais distinção entre polímero em pó e fundido e conseqüentemente a interface sólido-líquido não é necessária como no trabalho do Gogos [28] onde foi usado o movimento da interface. As principais vantagens desta aproximação são:

- não há necessidade de se definir condições de contorno para satisfazer a interface pó-fundido;
- não há necessidade de seguir o movimento da interface pó-fundido;
- não há necessidade de considerar duas fases distintas.

A moldagem rotacional em [29] foi modelada através de um modelo matemático contínuo usando a equação 2.13, onde se avaliam as diferentes fases e regimes durante o processo.

$$\frac{\partial}{\partial z} \left(k \frac{\partial T}{\partial z} \right) = \rho \frac{d(c_p T)}{dt} + \rho H_m \frac{dX_m}{dt} - \rho H_c \frac{dX_c}{dt} \quad (2.13)$$

onde c_p = calor específico (J/Kg.K)

H_m = Calor de fusão (J/Kg)

H_c = Calor de cristalização (J/Kg)

X_m = Grau de fusão

X_c = Grau de cristalização

E para simular a etapa de resfriamento, foi utilizada a equação 2.10, como comentado anteriormente.

As condições de contorno utilizadas em [29] foram:

- Interface molde-polímero:

$$-k_s \frac{\partial T}{\partial z} \Big|_{sp} = -k_p \frac{\partial T}{\partial z} \Big|_{ps} \quad (2.14)$$

k_s = condutividade térmica do molde (W/m.K)

k_p = condutividade térmica do polímero (W/m.K)

- Interface polímero-ar interno:

$$h_a (T_p \Big|_{pa} - T_a) = -k_p \frac{\partial T}{\partial z} \Big|_{pa} \quad (2.15)$$

Onde:

a = ar interno

h_a = coeficiente de transferência de calor por convecção do ar interno.

- Balanço de energia global para o ar interno:

$$h_a(T_p \big|_{pa} - T_a)A_{pa}dt = m_a c_{pa} dT_a \quad (2.16)$$

A_{pa} = interface polímero – ar interno.

Condição inicial : $T_s = T_p = T_a = 300 \text{ K}$.

As propriedades físicas e térmicas variaram com a temperatura para o polímero. Para o molde foram consideradas propriedades constantes [29]. Para a solução numérica foram usadas diferenças finitas com o método de Crank-Nicholson [29].

No presente estudo, trabalhou-se de forma semelhante ao trabalho de Gogos e de Vlachopoulos, porém utilizou-se nas simulações curvas de entalpia com a cristalização já embutida, como será mostrado no item materiais e métodos.

2.5 Método dos elementos finitos

Como o software ANSYSTM utilizado neste trabalho utiliza o método dos elementos finitos, far-se-á uma breve explanação sobre o método.

Para se resolver problemas transientes, as soluções analíticas ficam restritas a geometrias e condições de contorno simples. Mas, como normalmente, a geometria e as condições de contorno são mais complexas, há a necessidade de se utilizar métodos numéricos para solução, como os de diferenças finitas ou elementos finitos [12].

O método de elementos finitos é uma técnica que obtém soluções aproximadas de uma grande variedade de problemas físicos (reais) em análises e projetos de engenharia [35]. Este método significa dividir um domínio em subdomínios chamados elementos finitos. A malha desse reticulado pode ser aumentada ou diminuída variando o tamanho dos elementos. Os pontos de intersecção das linhas dessa rede são chamados nós. Uma solução aproximada de uma equação diferencial é desenvolvida para cada nó. E o

conjunto de equações diferenciais é resolvido pelo chamado método dos elementos finitos [36, 37]. A principal vantagem de se utilizar este método, é que se pode obter uma solução das equações diferenciais com grande precisão em geometrias complexas.

Para se resolver um problema pelo método dos elementos finitos, deve-se seguir os seguintes passos:

- Dividir a geometria em partes, obtendo-se a malha (que representa o domínio) para resolver o problema.
- Em cada elemento da malha busca-se uma aproximação da solução através de uma combinação linear de valores nos nós.
- Obter relações algébricas que relacionam as condições de contorno nos primeiros nós e nos nós finais de cada elemento da malha para obter a solução da equação diferencial [36].

Como a técnica de solução por elementos finitos é baseado em procedimentos de métodos numéricos, é necessário estimar um determinado grau de precisão ou critério de convergência para a solução desejada. Se tal critério não for satisfeito, é possível refinar a malha, ou seja, refinar a solução numérica, alterando-se os parâmetros relacionados com o próprio método (tipo de elemento selecionado, número de nós, grau do polinômio de interpolação, etc.). Utiliza-se este procedimento até alcançar o grau de precisão estimado [37].

Segundo MACHADO [33]; “a convergência da solução de elementos finitos depende de alguns fatores tais como, da equação diferencial, da forma da integral ponderada equivalente à equação diferencial e do elemento de malha utilizado para construir a rede de elementos finitos. A solução do elemento finito, ϕ_h , converge à solução verdadeira, ϕ , quando a norma satisfaz a seguinte equação:

$$\|\phi - \phi_h\| \leq ch^p \quad \text{para } p > 0 \quad (2.17)$$

onde c é uma constante independente de ϕ e ϕ_h , e h é o tamanho característico do elemento de malha. A constante p é chamada de taxa de

convergência “[36]. O critério de convergência utilizado no software ANSYS™ será mostrado no item materiais e métodos.

Uma das etapas mais importantes é a interpretação dos resultados, pois, através dos resultados, pode-se melhorar o modelo matemático. Observa-se então, que a solução por elementos finitos resolve somente o modelo matemático selecionado e que todas as hipóteses feitas neste modelo são refletidas na resposta prevista. Não se obtém nenhuma informação adicional na previsão do fenômeno que se quer analisar, do que aquela contida no modelo matemático. Por isso, a escolha de um modelo apropriado é decisiva e determina completamente a compreensão do problema real que se pode obter pela análise por elementos finitos. Não se pode obter a solução exata do problema real, pois é impossível reproduzir, até mesmo no modelo matemático mais refinado, todas as informações contidas no problema [37].

Sendo assim, a etapa mais importante para análise por elementos finitos é a seleção apropriada do modelo. A escolha deste modelo depende do fenômeno que se quer prever [37].

Conforme HUEBNER et. al. em TITA [38], o procedimento de uma análise utilizando-se o método dos elementos finitos pode ser resumido em três etapas: pré-processamento, solução e pós-processamento.

a) – Pré-processamento

É a etapa de preparação do problema, ou seja, onde se faz o modelamento do fenômeno através de hipóteses, condições iniciais, condições de contorno e carregamentos. É feita também a construção da geometria que representará a forma do componente a ser analisado, seguida da escolha do melhor elemento e da geração da malha que será formada por esses elementos (discretização). E especifica-se as propriedades dos materiais envolvidos.

As subetapas do pré-processamento são: discretização do contínuo e seleção das funções de interpolação, ou seja, a distribuição dos deslocamentos.

b) – Solução

A solução é baseada em um algoritmo numérico que visa solucionar, de forma precisa e dinâmica uma equação diferencial com condições de contorno e/ou iniciais impostas pelo modelo.

c) - Pós-processamento

Nesta etapa obtém-se, o conjunto solução da equação diferencial que descreve o fenômeno em questão, podendo ser representado por: deslocamentos, deformações da estrutura, gradientes de temperatura, deslocamentos ao longo do tempo, etc., conforme o fenômeno em estudo.

Segundo TITA [38], “estes recursos implementados no computador permitem estimar a solução de um problema complexo em um tempo razoavelmente curto, fazendo com que se otimize o tempo de desenvolvimento de projetos de componentes ou estruturas de materiais isotrópicos ou anisotrópicos sujeitos a carregamentos estáticos, térmicos, dinâmicos e outros”.

2.5.1. Problemas de campo

a) – Descrição do problema

O método dos elementos finitos pode ser aplicado a certos fenômenos físicos conhecidos como problemas de campo. São exemplos o caso da torção de barras, da condução térmica, do escoamento de fluidos, etc (35).

Esses problemas têm a particularidade de poderem ser descritos por equações diferenciais semelhantes que podem ser representadas pela seguinte equação diferencial geral:

$$\frac{\partial}{\partial z} \left(K_z \frac{\partial F}{\partial z} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(K_y \frac{\partial F}{\partial y} \right) + Q(z, y) = c \frac{\partial F}{\partial t} \quad (2.18)$$

sendo K_z , K_y e Q funções especificadas de (z, y) cujos significados físicos dependem do problema particular, F é a variável de campo – incógnita do problema [35].

b) – Transferência de calor

A equação fundamental que rege o problema do fluxo de calor em regime permanente em um meio plano de espessura unitária é:

$$K_z \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + K_y \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} = 0 \quad (2.19)$$

sendo K_z e K_y os coeficientes de condutividade térmica nas direções z e y , respectivamente, e T a função temperatura [35].

2.5.2. Condução de calor não-linear transiente, incluindo mudança de fase

Em processamento de polímeros, a condução de calor transiente apresenta interesse particular, quando aplicado na fase de resfriamento de operações de moldagem. O resfriamento geralmente acontece entre 60 a 80% do tempo de ciclo e a otimização é essencial para produtividade e qualidade do produto [32].

As análises térmicas podem indicar o momento mais exato que um produto pode ser ejetado com segurança, e também mostrar histórias de temperatura, que podem estar correlacionadas com micro-estrutura, tensões congeladas e a suscetibilidade de empenar e encolher. Os polímeros apresentam baixa difusividade térmica, sendo a principal resistência à transferência de calor no resfriamento [32].

A equação de condução em um polímero pode ser resolvida avaliando-se o processo de solidificação e a dependência da temperatura nas propriedades térmicas. Às vezes, deseja-se resolver esta condução juntamente com condução através dos componentes metálicos, para avaliar a influência das propriedades térmicas de um material do molde e a localização de canais de resfriamento [32].

As condições de contorno apropriadas para este tipo de problema serão de ambos os tipos de Dirichlet e Neumann, representando mais tarde, transferência de calor por convecção no resfriamento [32].

- Equações usadas em condução não-linear

Resolvendo a equação de conservação de energia em duas dimensões:

$$\rho C T_{,t} = (K T_{,i})_{,i} + \dot{q} \quad (2.20)$$

onde $T_{,t}$ denota $\frac{\partial T}{\partial t}$ e $T_{,i}$ denota $\frac{\partial T}{\partial i}$

As propriedades térmicas C (calor específico) e K (condutividade térmica) são assumidas serem funções da temperatura, enquanto a densidade ρ é constante. $\dot{q}$ é uma fonte de calor ou termo fonte, uma função conhecida de tempo e posição.

- A inclusão de mudança de fase

A inclusão de efeitos de calor latente dentro de análises térmicas transiente, dá origem a certas dificuldades e necessidade de técnicas especiais. Na forma clássica, para uma substância com um ponto de fusão bem definido, o problema de Stefan (como utilizado em Gogos [28]) em uma dimensão é dada como:

$$T_1 = T_2 = T_m$$

$$K_2 \frac{\partial T_2}{\partial x} \Big|_{x_m^+} - K_1 \frac{\partial T_1}{\partial x} \Big|_{x_m^-} = -\rho_1 \lambda_f \frac{dx_m}{dt} \quad (2.21)$$

O subscrito 1 refere-se ao material sólido em $x < x_m$, e 2 ao líquido em $x > x_m$. Onde x_m é a posição frontal de solidificação e T_m a temperatura de solidificação. $\rho_1 \lambda_f$ é a relação do calor latente na solidificação de volume unitário do material. A condução de calor em ambas as fases é dado por

$$\rho_l C_l \frac{\partial T}{\partial t} = k_l \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad l=1,2 \quad (2.22)$$

onde l é um índice usado para indicar a fase sólida ou líquida do material, indicado por 1 ou 2, respectivamente.

A solução analítica para este problema é um domínio semi-infinito, com condição inicial uniforme e condições de contorno independentes do tempo. É bem conhecido e mostrado que a posição do ponto de solidificação x_m varia com $t^{1/2}$. O tratamento numérico de um problema desta forma envolve a dificuldade de localizar o ponto de solidificação [32].

Uma formulação alternativa pode ser representada em termos da entalpia H

$$\rho_l \frac{\partial H}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(k_l \frac{\partial T}{\partial x} \right) \quad (2.23)$$

onde

$$H = \int_0^T C_1 dT' \quad T < T_m$$

$$H = \int_0^m C_1 dT' + \lambda_f + \int_{T_m}^T C_2 dT' \quad T > T_m \quad (2.24)$$

A matemática básica desta aproximação foi examinada por Atthy. As vantagens são:

- i) não é necessário considerar as fases sólidas e líquidas separadamente, e
- ii) pode facilmente ser generalizado para mais que uma dimensão. A dificuldade continua, entretanto, na solução numérica, pois normalmente ocorre um patamar irreal nas curvas de resfriamento. Nos polímeros, a entalpia não é uma função apenas da temperatura, dependendo também da microestrutura e grau de cristalização, que também dependem da história térmica (e possibilidade de fluxo) e de detalhes de cinética de cristalização [34].

O próprio tratamento de solidificação de polímeros requer modelagem de cinética de cristalização em paralelo com o problema de condução transiente. Isto tem sido tentado com razoável sucesso usando métodos de diferenças finitas. As propriedades variáveis das equações de condução, em termos da temperatura, são escritas com um termo fonte, representando calor liberado na solidificação, e vinculado a cinética de cristalização não isotérmica, e são tratadas usando a equação de Avrami para cristalinidade relativa. Enquanto isto é satisfatório computacionalmente, as dificuldades experimentais são consideráveis na obtenção dos parâmetros de cristalização apropriados. Por isso, mais e mais análises de solidificação de polímeros tem sido baseadas em dados obtidos por calorimetria diferencial de varredura (DSC). Tomando-se a

derivada da entalpia com a temperatura, os produtos de calor específico aparente mostram um pico na mesma região (Q vs T). Essas quantidades podem ser representadas como funções de temperatura para propósitos computacionais, usando um pequeno número de expressões lineares definidas. Em um problema real, uma história térmica mais complicada geralmente ocorrerá. Mas, o uso de dados calorimétricos produz uma aproximação possível para um problema complexo [32].

Dificuldades nas simulações computacionais aparecem, quando a entalpia ou calor específico aparente são interpolados dentro dos limites dos elementos. A não ser que a subdivisão da malha seja fina e com pequenos passos de tempo, é difícil representar esta quantidade de mudança pontualmente. Pode-se usar o método dos elementos finitos, onde se trabalha fazendo uso de calores específicos efetivos. A equação de condução não linear (2.19) é resolvida, tomando-se os efeitos de calor latente apresentados no pico efetivo de calor específico. Na implementação simplificada, são construídas matrizes usando pontos de integração, de valores de calor específico e condutividade, esses sendo obtidos de uma sub-rotina contendo funções, expressando suas dependências aproximadas na temperatura [32].

HIEBER C. A. e SHEN S.F., [38], apresentaram uma formulação detalhada da moldagem por injeção de cavidades finas de geometria planar arbitrária. O modelo foi generalizado em termos de fluxo de Hele-Shaw inelástico, não Newtoniano sob condições não-isotérmicas. Um esquema numérico híbrido foi trabalhado, em que as coordenadas planares são descritas em termos de elementos finitos, sendo as variações ao longo da espessura expressas em termos de diferenças finitas [38].

3. Materiais e Métodos

No presente trabalho, utilizou-se o software ANSYSTM para a simulação da etapa de resfriamento da moldagem rotacional. Não se entrou com um modelo de cristalização, pois pelo menos até o momento não se descobriu se isto era possível. Utilizaram-se então curvas de entalpia, onde a cristalização já estava embutida (este processo será melhor descrito a seguir). Como em aplicações de engenharia se busca aliar simplicidade com precisão, sendo o ANSYSTM um software comercial de uso bastante comum em engenharia, é interessante avaliar se esta condição de simplicidade possibilitará uma boa análise do fenômeno. Assim, o software ANSYSTM permite que se trabalhe de forma mais acessível, adequadas a condições de aplicações práticas. Ou seja, quando se embute um modelo cinético, tem-se que determinar seus parâmetros, o que demanda mais tempo e ensaios, sendo justificada sua utilização comercial somente se trouxer um ganho significativo na qualidade da análise do problema.

Utilizando-se a cristalização na curva de entalpia, não há a necessidade de determinar parâmetros da equação de cinética de cristalização. Porém tem-se uma curva pré-definida, ou seja, não se tem liberdade para determinar quando o polímero começa a cristalizar. O software só aceita uma curva de entalpia para cada simulação. Se for considerar uma taxa de resfriamento mais rápida, é necessário inserir uma nova curva de entalpia com a temperatura de início de cristalização deslocada.

3.1 Materiais

a) Materiais para experimentos de choque térmico

Nos experimentos de choque térmico, empregados para validação da metodologia de se incluir o processo de cristalização na curva de entalpia, foram utilizados o PEBD (Polietileno de baixa densidade) e PEBD + Al

(Polietileno de baixa densidade + alumínio), oriundos da reciclagem de embalagens Tetra Pak. O objetivo da utilização deste último material foi avaliar a influência do uso de polímero carregado que apresente condutividade térmica maior do que o polietileno puro, no processo de rotomoldagem. Como pode ser visto na tabela 3.1 [38], a condutividade do PEBD + Al é o dobro da condutividade térmica do PEBD puro.

Tabela 3-1 Propriedades do PEBD e PEBD com alumínio (oriundos da reciclagem das embalagens TetraPak) [38]

Propriedades	PEBD puro	PEBD +Al	Método ASTM
Condutividade Térmica (W/m°C)	0,5	1,0	_____
Densidade (g/cm ³)	0,90	0,90	D-1505

b) Materiais para simulação da rotomoldagem

Para a validação das simulações da etapa de resfriamento da rotomoldagem, foi necessário comparar os resultados com dados de literatura, tendo em vista a impossibilidade de levantamento de perfis de temperatura experimentais da rotomoldagem no presente trabalho, devido a inexistência no momento do equipamento e do sistema de monitoramento de temperatura rotologTM.

Sendo assim, nas simulações da rotomoldagem foram utilizados dados de literatura. As propriedades características do molde e polímero são como mencionadas no trabalho do Gogos. et. al. [28] para rotomoldagem, considerando-se propriedades físicas constantes (não variam com a temperatura), conforme descrito a seguir:

- Molde:

- raio (r_i): 0,214 m
- Espessura δ_m : 2,1 mm
- Calor Específico (C_m): 490 J/(kg.k)
- Condutividade (K_m): 56,3 W/(m.k)
- Densidade (ρ_m) : 7830 kg/m³

- Polímero (Polietileno):

- Espessura δ_p : 3,5 mm
- Calor Específico (C_p): 2430 J/(kg.k)
- Condutividade (K_p): 0,23 W/(m.k)
- Densidade (ρ_m): 751 kg/m³
- Calor Latente de Cristalização (L_c): 180.000 J/kg

- Ar externo:

- Tar : 25°C
- Coeficiente de transferência de calor por convecção (h) = 23,7 W/m²C;

Apesar de Gogos et. al. [28] terem usado apenas $h=23,7 \text{ W/m}^2\text{C}$, outros valores também foram utilizados no presente trabalho, de modo a se avaliar o efeito deste parâmetro na velocidade de resfriamento da rotomoldagem, como será mostrado no capítulo 4.

3.2 Metodologia

3.2.1. Simulação com o Software ANSYS™

Todas as simulações foram realizadas em computador PC AMD Athlon XP 2GHz; RAM de 768 Mb, utilizando-se o Software ANSYS™ versão 8.1;

Para a simulação através do software ANSYS™, três etapas são seguidas: pré-processamento, solução ou processamento e pós-processamento.

- Pré-processamento

Nesta etapa, construiu-se o modelo, ou seja, a geometria da peça a ser simulada. Posteriormente, definiu-se os materiais envolvidos e suas propriedades, depois selecionou-se o melhor modelo de elementos finitos a ser usado e gerou-se a malha de elementos finitos para essa geometria.

Geometria:

Rotomoldagem: geometria esférica com 1/64 de simetria em relação ao ângulo θ (para economia de memória e tempo de resolução), como é mostrada na figura 3.1. Nesta geometria foi considerado o molde e a camada de polímero como em [28];

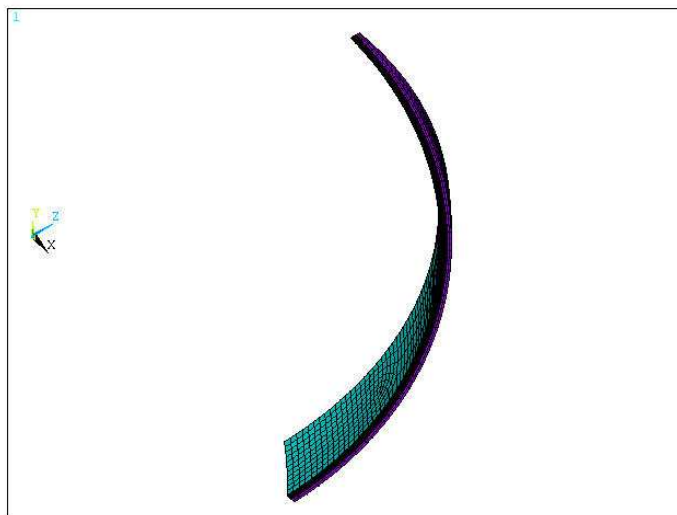


Figura 3-1 Geometria da esfera (1/64) de simetria, usada para simulação da rotomoldagem

- *Discos:* geometria circular com 1/16 de simetria em relação ao ângulo θ e na espessura foi utilizada a simetria, trabalhando-se com a meia espessura como mostra a figura 3.2.

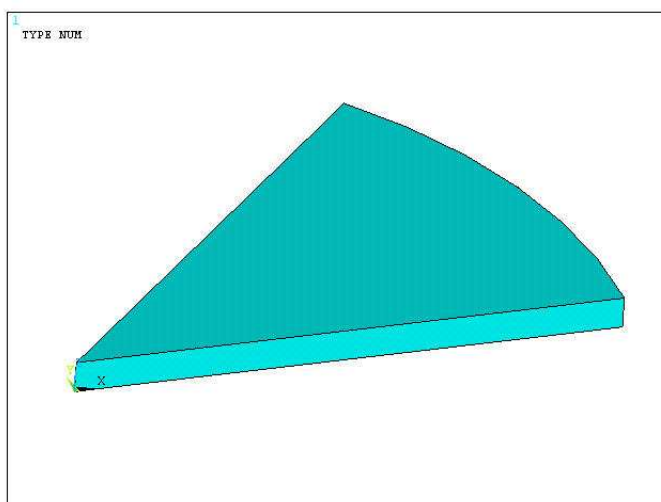


Figura 3-2 Geometria utilizada para simulação dos discos, com 1/16 de simetria.

Materiais e Propriedades : nesta etapa do processo definiu-se os materiais envolvidos na simulação e suas propriedades.

- Rotomoldagem: foram especificados o material (1) polímero e material (2) molde e as propriedades já citadas anteriormente;
- Discos: foram feitas simulações separadas, utilizando-se as propriedades do polietileno puro (do artigo Gogos [28], e valores obtidos em [38], onde se tem as propriedades do polietileno com alumínio. Então utilizou-se:

PEBD puro: $K = 0,5 \text{ W/m.}^{\circ}\text{C}$; $C_p = 2430 \text{ W/(kg.}^{\circ}\text{C)}$ e $\rho = 900 \text{ Kg/m}^3$

PEBD + Al: $K = 1,0 \text{ W/m.}^{\circ}\text{C}$; $C_p = 2430 \text{ W/(kg.}^{\circ}\text{C)}$ e $\rho = 900 \text{ Kg/m}^3$

OBS: Segundo [38], “como a densidade do alumínio ($2,7 \text{ g/cm}^3$) é muito maior que a do polímero, esperava-se que houvesse um aumento da densidade do

compósito em relação ao PEBD puro. Porém, não ocorreu aumento devido a presença de bolhas no material” [38].

Geração da malha: nesta etapa discretiza-se o modelo gerado, ou seja, gera-se a malha de elementos finitos.

- Elementos Finitos:

O elemento utilizado na simulação com o software ANSYSTM foi o SOLID90 (quadrangular com nó central), cuja figura e definição encontram-se no Anexo A.

- Para simulação da rotomoldagem foram utilizados:

2 elementos ao longo da espessura do molde (5 nós);

9 elementos ao longo da espessura da parte polimérica (19 nós);

- Para simulação de choque térmico (discos de PEBD e PEBD + Al):

15 elementos ao longo da espessura (31 nós).

Nas figuras 3.3 e 3.4 pode-se observar as malhas da geometria esférica (molde + polímero) e disco, respectivamente.

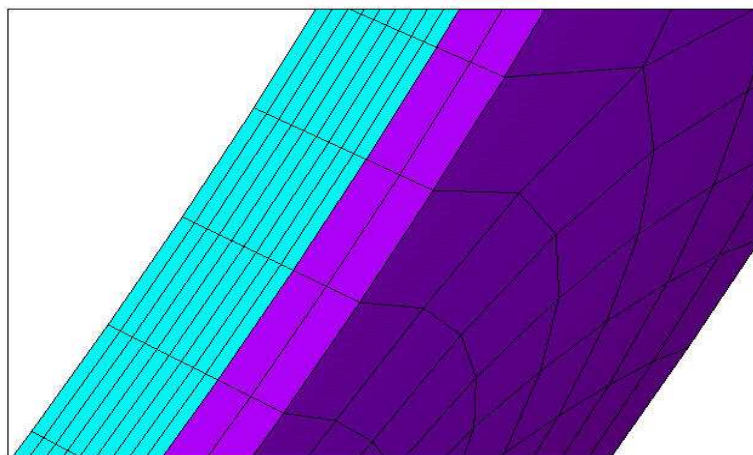


Figura 3-3 Malha ao longo da espessura para a geometria esférica (cor verde – polímero e cor rosa – molde).

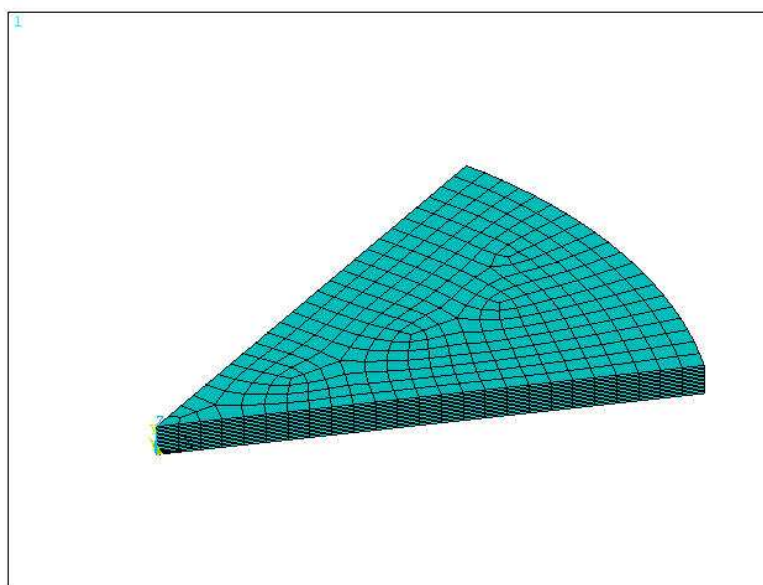


Figura 3-4 Malha da geometria do disco.

Solução ou Processamento – nesta etapa selecionou-se o tipo de análise usada na simulação, as condições iniciais e de contorno, ou seja, as cargas aplicadas e definiu-se o tempo total de simulação e o passo de tempo.

Tipo de análise: obviamente, selecionou-se a análise transiente, ou seja, no processo de resfriamento a temperatura varia com o tempo.

O software obtém a solução resolvendo-se sistemas de equações, geradas pelas soluções em cada elemento da malha. O método utilizado para a resolução das equações lineares geradas pelo procedimento de elementos finitos foi o método iterativo de eliminação direta (Sparse Matrix Direct Solver), o qual o próprio software selecionou para a resolução de problema transiente com mudança de fase. Para todos os métodos iterativos do ANSYSTM, a solução é interrompida no caso de não convergência.

Equações que governam o processo:

a) Formulação matemática para a rotomoldagem

Devido à geometria esférica para o molde em questão, o problema de transferência de calor na rotomoldagem resume-se a transferência de calor unidimensional ao longo da direção radial. Portanto, a formulação matemática do problema é descrita pela equação:

$$r \frac{\partial H}{\partial t} = k \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right) \quad (3.1)$$

$$H(T) = \int_{T_0}^T c_p dT + \Delta H_c \quad (3.2)$$

Condições de contorno:

- Rotomoldagem:

Convecção do ar na superfície externa: $-K_m \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{\text{sup.ext}} = h(T_{\text{molde}} - T_{\text{ar}})$ (3.3)

$$\text{Convecção na superfície interna: } h(T_{ar} - T_{molde}) = -K_p \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{\text{sup.int}} \quad (3.4)$$

interface molde-plástico: considerou-se $T_{polímero} = T_{molde}$

O calor que chega por condução no molde, sai por convecção no ar externo. E na interface entre polímero e molde considerou-se igualdade de temperatura. Não se considerou o ar interno porque ele é desprezível, pois o cálculo de quantidade de calor envolvido mostra que o ar representa apenas 0,4% do calor total a ser transferido no processo de resfriamento. O cálculo é mostrado no Anexo B.

Utilizaram-se os seguintes valores de coeficiente de transferência de calor por convecção externa nas simulações: $h = 23,7 ; 25 ; 50$ e $37 \text{ W/m}^2\text{°C}$ para posterior comparação. A temperatura inicial utilizada foi de 240°C para todas as simulações.

b) Formulação matemática para choque térmico (discos)

Na simulação com o Software ANSYSTM, a equação utilizada para resolver o problema, a qual inclui a entalpia, se apresenta em coordenadas cartesianas tridimensional:

$$K \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) = \frac{dH}{dt} \quad (3.5)$$

$$H = \int \rho c dT + \Delta H_c \quad (3.6)$$

Condições de contorno:

Convecção do ar externo em todas as superfícies:

$$q = K \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=0} = K \frac{\partial T}{\partial y} \Big|_{y=0} = K \frac{\partial T}{\partial z} \Big|_{z=0} = h(T - T_{amb.}) \quad (3.7)$$

Utilizaram-se os seguintes valores de coeficiente de transferência de calor por convecção externa: $h = 10 \text{ W/m}^2\cdot^\circ\text{C}$; 30; 40 e 50 para comparar as curvas simuladas de temperatura em função do tempo com os valores experimentais obtidos por ensaios de choque térmico. Estes valores de h foram obtidos ajustando-se as curvas simuladas às curvas experimentais, tomando-se como referência a porção inicial do resfriamento anterior à cristalização, onde o resfriamento é puramente um fenômeno de transferência de calor por condução no interior da amostra e convecção na superfície da mesma, sem envolver liberação de energia devido à cristalização.

A temperatura inicial nestes experimentos de choque térmico foi de 160°C para todas as simulações.

Pós-processamento

Nesta etapa obtiveram-se os resultados, ou seja, os valores tabelados de tempo e temperatura, selecionados nos diferentes pontos ao longo da espessura, tanto para a rotomoldagem quanto para os discos. Estes valores foram então transferidos para um programa gráfico e obtiveram-se então, os diferentes perfis de temperatura em função do tempo. Com os resultados pode-se também obter os gradientes de temperatura que ocorrem durante o resfriamento, como será mostrado no capítulo 4.

Critério de Convergência

A figura 3.5 mostra um resultado de convergência. Então como observado nesta figura, para que ocorra convergência, a linha “roxa” sempre

tem que estar abaixo ou junto com a linha “azul”. Ou seja, a tolerância absoluta (L2) tem que ser menor ou igual a tolerância crítica, onde o mínimo de referência é igual a $1,0e^6$.

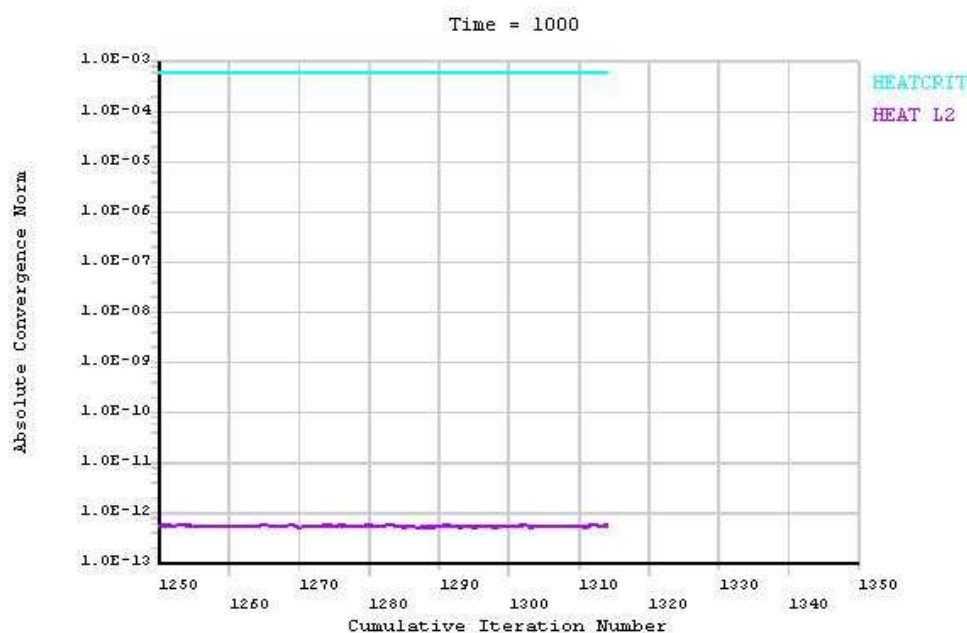


Figura 3-5 Exemplo de resultado de convergência mostrado no software ANSYS™ para um tempo de simulação de 1000s.

3.2.2. Levantamento de dados de cristalização não-isotérmica em DSC

Para amostras de PEBD e PEBD + Al para simulação do resfriamento por choque térmico dos discos, foram realizados experimentos não isotérmicos em calorímetro diferencial de varredura, DSC-7 da Perkin Elmer. O ensaio foi realizado com aquecimento de 20°C/min, isoterma a 160°C por 5 min e resfriamento a diversas taxas: 5, 10, 20, 30 e 40 °C/min. As massas de amostras utilizadas foram $m(\text{PEBD} + \text{Al}) = 6,5 \text{ mg}$; $m(\text{PEBD}) = 5 \text{ mg}$. Antes da realização dos experimentos, o fluxo de calor e a temperatura no DSC, foram

calibrados através do uso do padrão Índio. Esses ensaios foram realizados na Universidade Federal de São Carlos-SP.

3.2.3. Obtenção das Curvas de Entalpia em função da temperatura

a) Amostras de PEBD e PEBD+Al oriundos de reciclagem

Através dos valores tabelados do calor liberado $Q(W/g)$ versus temperatura ($^{\circ}C$) e tempo(s) obtidos em ensaios de DSC, determinou-se os dados de calor de cristalização em função da temperatura (obtido pelas áreas parciais), que foram utilizados para cálculo das curvas de entalpia, conforme equação 3.2 anteriormente mostrada.

Estas curvas de entalpia para o PEBD e PEBD + Al oriundos da reciclagem de embalagens Tetra Pak foram utilizadas tanto para simulação do resfriamento no caso do choque térmico quanto na simulação da rotomoldagem quando se avaliou o efeito de diferentes condutividades térmicas do polímero no perfil de resfriamento.

b) Curva de entalpia para polietileno de literatura

Para o caso da validação da rotomoldagem utilizaram-se os dados de literatura, mas foi necessária uma adaptação para obtenção da curva de entalpia, pois Gogos et. al [28] consideraram que o processo de cristalização se dá em uma temperatura única ($118^{\circ}C$), com todo o calor de cristalização sendo liberado nesta temperatura. A adaptação consistiu em distribuir este mesmo calor total de cristalização utilizado por Gogos et al, mas em uma faixa de temperatura de $10^{\circ}C$, considerando que o processo de cristalização tem início a $123^{\circ}C$ e término em $113^{\circ}C$. As curvas serão mostradas no capítulo 4. Assim, com os valores de $H(J/m^3)$ e $T(^{\circ}C)$, tabelados, os mesmos foram inseridos nas propriedades (pré-processamento) do ANSYSTM para as simulações das curvas de resfriamento.

3.2.4. Obtenção do perfil experimental de temperatura em condições de choque térmico

As principais razões para a utilização de experimentos de choque térmico no presente estudo da moldagem rotacional foram: a) de modo semelhante à moldagem rotacional, a solidificação (cristalização) dos polímeros nos experimentos de choque térmicos se dá em condições quiescentes, isto é, sem influência de cisalhamento; b) nos experimentos de choque térmico pode-se facilmente obter as curvas experimentais de temperatura durante o resfriamento, como será mostrado a seguir.

Assim, pode-se simular o resfriamento durante choque térmico utilizando-se o software ANSYSTM empregando-se os mesmos procedimentos da rotomoldagem, verificando-se, por exemplo, a validade da incorporação do processo de cristalização na curva de entalpia.

Corpos de prova na forma de discos de 25 mm de raio e espessuras de 1,5 mm foram prensados à quente utilizando-se uma prensa de 30 ton. A prensagem se deu a partir de grãos no caso do polietileno puro e a partir de material micronizado para rotomoldagem, no caso do polietileno + alumínio. As condições de prensagem foram: temperatura de 160°C com aplicação de pressão (15 ton) por 5 min, sendo as amostras resfriadas ao ar após serem retiradas da prensa.

Com os discos prontos, os experimentos de choque térmico foram feitos utilizando-se esquema experimental conforme mostrado na figura 3.6.

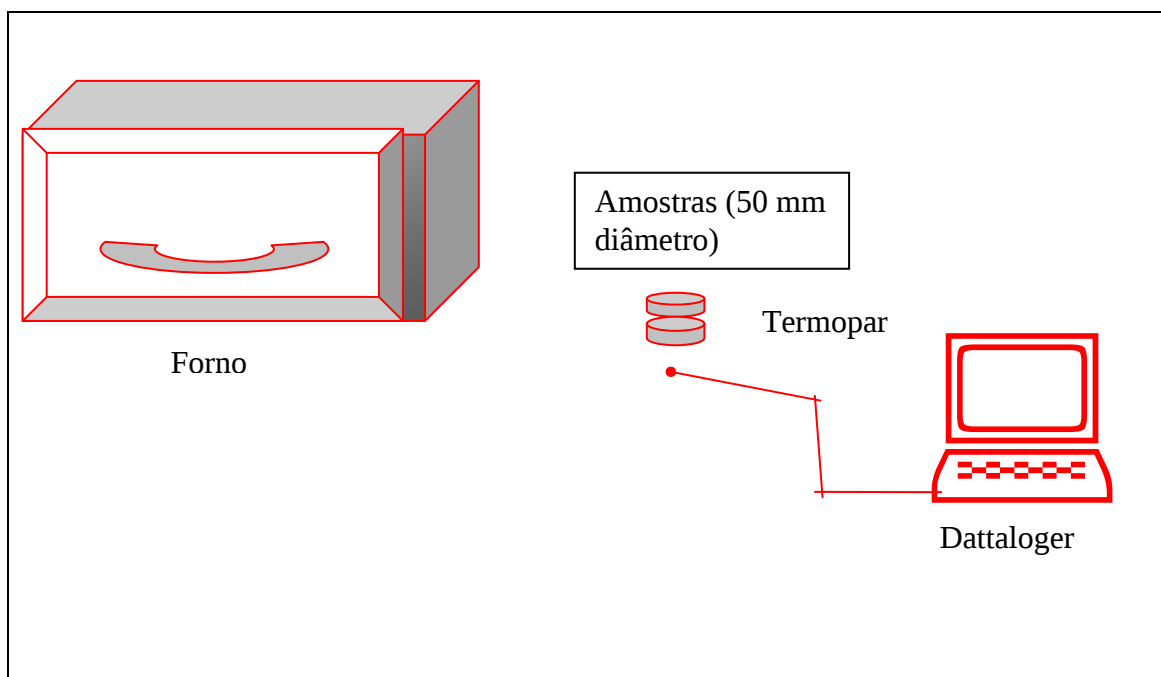


Figura 3-6 Representação esquemática do arranjo utilizado nos experimentos de choque térmico [30].

Nestes experimentos foi feita a inserção de um microtermopar cromel-alumel de diâmetro de fio de 75 μm entre dois discos, fazendo-se um “sanduíche”, conforme mostra a figura 3.5. Este conjunto era envolto com um pedaço de papel alumínio para evitar que as amostras ou o termopar saíssem da posição, sendo então introduzido num forno a 160°C e colocado entre dois blocos metálicos especialmente confeccionados para pressionar os sanduíches para eliminar bolhas de ar e selar perfeitamente a amostra, deixando o termopar no interior da mesma.

As amostras foram mantidas no forno por aproximadamente 10 minutos com temperaturas entre 155 a 165°C, temperatura esta medida diretamente pelo microtermopar inserido na amostra. Posteriormente, as amostras eram rapidamente retiradas do forno e resfriadas em ar natural a temperatura ambiente e também utilizando-se um ventilador em três velocidades de resfriamento (V1, V2 e V3), representando um resfriamento forçado, correspondendo assim, a diferentes valores de h (coeficiente de transferência de calor por convecção).

Durante o processo de aquecimento e resfriamento, os dados de temperatura em função do tempo foram registrados por um sistema de aquisição de dados dattaloger, modelo Omegaette onde o microtermopar estava conectado. Antes da realização dos experimentos o sistema era calibrado em banhos de água e gelo e também em água em ebulição.

Após os experimentos de resfriamento, as amostras eram cortadas próximas à ponta do termopar e eram verificadas a espessura da amostra e a posição do termopar ao longo da espessura da amostra, pois o perfil de resfriamento depende da posição ao longo da espessura. Para determinar a posição do termopar, foi usada a seguinte relação: $y=Z-x$, onde Z é a medida da meia espessura e x a distância da superfície da amostra e a ponta do termopar. Então, y/Z é a posição adimensional do termopar ao longo da espessura, sendo $y/Z=0$ o centro e $y/Z=1$ a superfície. O esquema para a determinação da posição do termopar nas amostras é mostrado na figura 3.7.

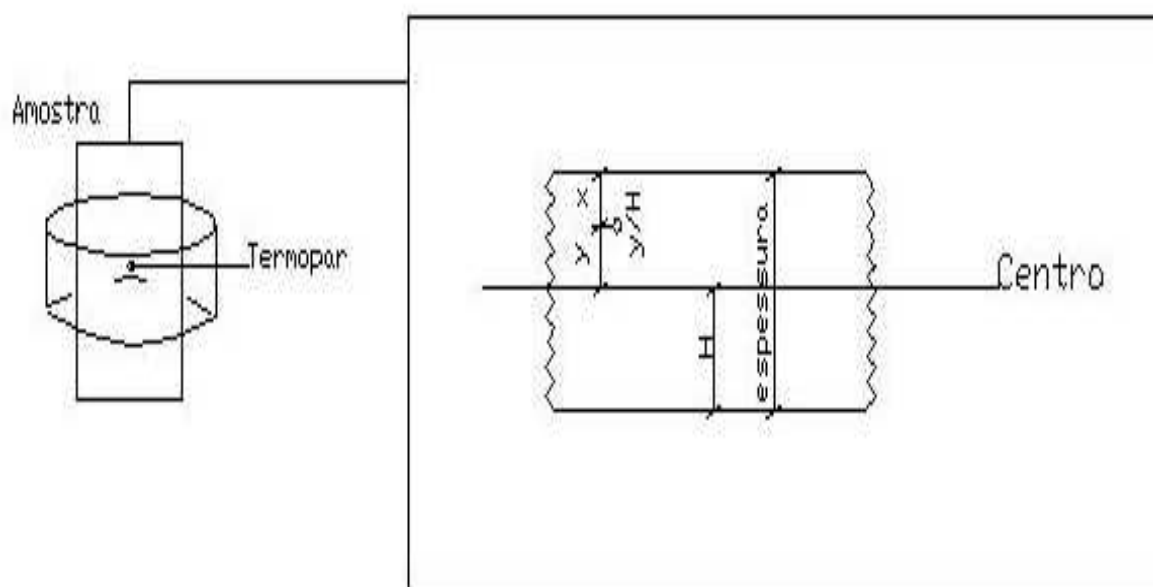


Figura 3-7 Representação esquemática para determinação da posição do termopar nas amostras após ensaio de choque térmico.

4. Resultados e discussões

4.1 Curvas de entalpia utilizadas na simulação de ensaios de choque térmico

Como mencionado no item materiais e métodos, o efeito de cristalização foi levado em conta através da incorporação do ΔH_c na curva de entalpia. Esta curva de entalpia foi determinada à partir de experimentos de DSC do PEBD puro e PEBD com alumínio. As figuras 4.1 e 4.2 apresentam as curvas de fluxo de calor ($Q(W/g)$) versus Temperatura ($^{\circ}C$), obtidos em DSC, para o PEBD puro e PEBD com alumínio, respectivamente. A partir do processo de integração das curvas de cálculo de áreas parciais, foi obtido o ΔH_c . Para este cálculo foi considerada toda a área abaixo da linha vermelha da figura 4.1 e 4.2. Posteriormente este valor foi incorporado de acordo com a equação 3.2, onde foi determinada a curva de entalpia em função da temperatura.

As figuras 4.3 e 4.4 apresentam as curvas de entalpia do PEBD puro e PEBD com alumínio respectivamente. As curvas de entalpia para várias taxas de resfriamento do DSC foram obtidas, porém foi usada a curva de entalpia obtida para a taxa de $10^{\circ}C/min$. A tabela 4.1 apresenta os correspondentes valores de ΔH_c total para ambas as amostras.

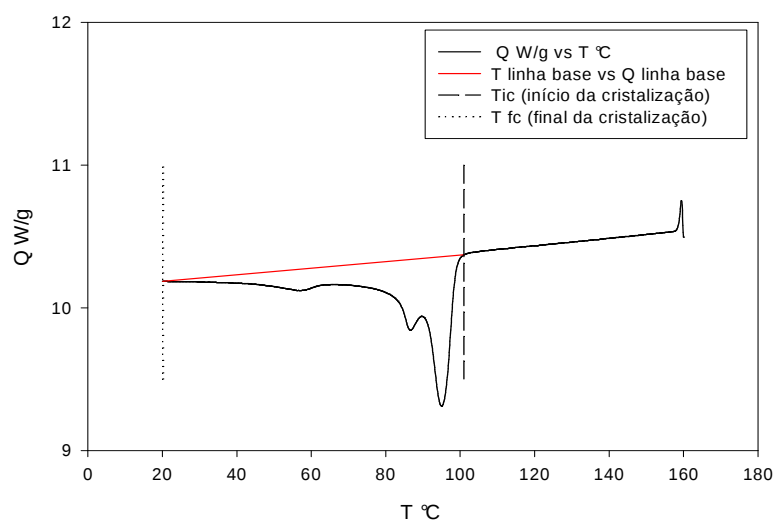


Figura 4-1 Fluxo de calor $Q(W/g)$ versus Temperatura ($^{\circ}C$), para PEBD puro.

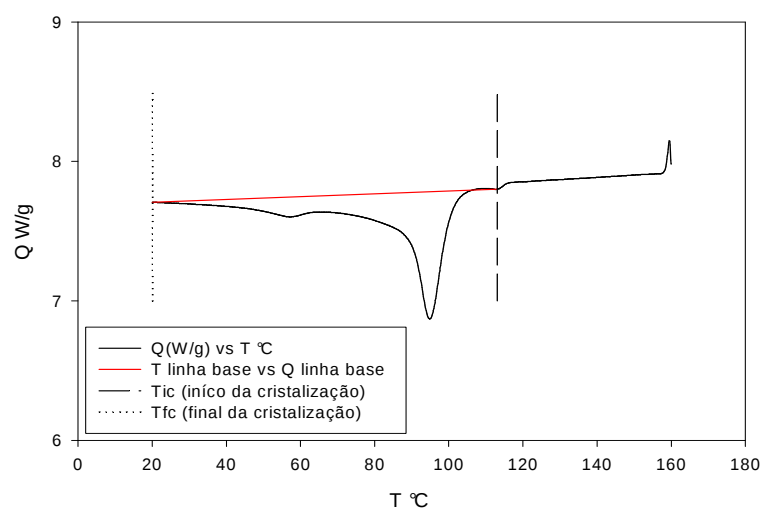


Figura 4-2 Fluxo de calor ($Q(W/g)$) versus Temperatura ($^{\circ}C$), para a PEBD com alumínio.

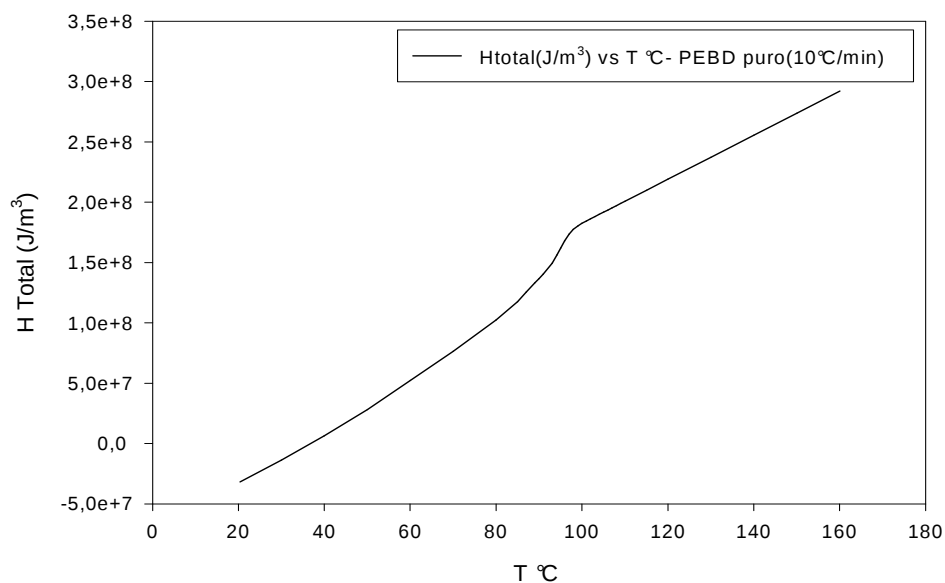


Figura 4-3 Curva de entalpia do PEBD puro obtida a partir dos dados de cristalização a partir do fundido para a taxa de resfriamento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Tabela 4-1 – Calor de cristalização (ΔH_c) para o polietileno puro e para o polietileno + Al conforme obtido nos experimentos de DSC mostrados nas figuras 4.1 e 4.2.

amostra	ΔH_c (J/g de amostra)	ΔH_c (J/g de PE)
Polietileno puro	92,0	92,0
Polietileno + 15 % Al	85,4	100,4

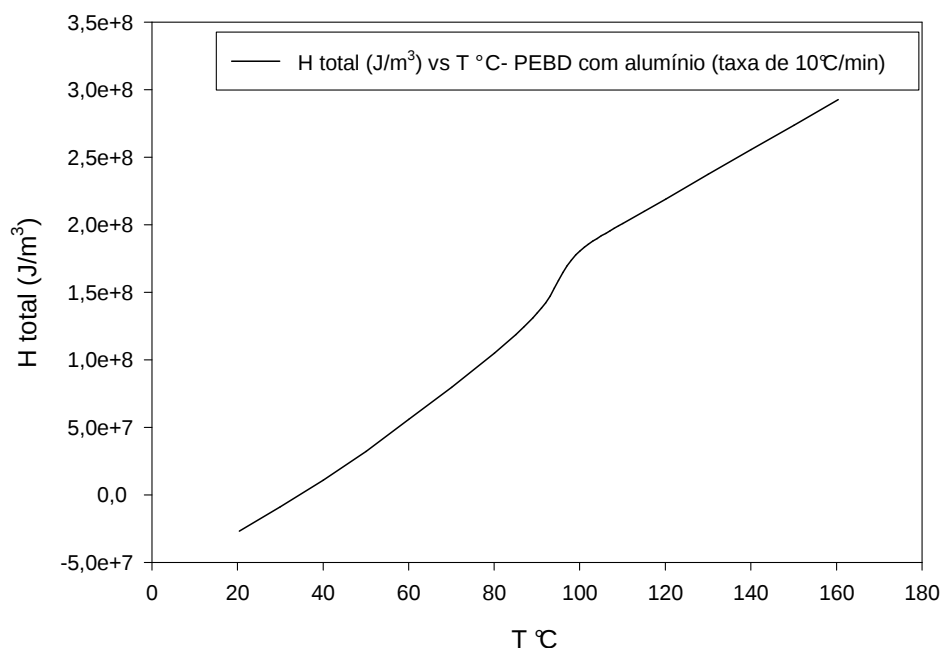


Figura 4-4 Curva de entalpia do PEBD com alumínio obtida a partir dos dados de cristalização a partir do fundido para a taxa de resfriamento de 10°C/min.

Estas curvas de entalpia foram utilizadas como dados de entrada para a simulação do resfriamento tanto nos experimentos de choque térmico quanto na rotomoldagem, conforme já mencionado no capítulo 3, obtendo-se assim, as curvas de solidificação (resfriamento), que serão mostradas a seguir.

4.2 Experimentos de choque térmico

Como citado no capítulo 3, na determinação do melhor valor de h para simulação do perfil de resfriamento, utilizou-se o método de tentativa e erro ajustando a curva simulada à porção inicial da curva experimental antes do início do processo de cristalização. A razão para isto é que até esta temperatura, trata-se puramente de um processo convencional de transferência de calor, por condução interna do material e convecção externa do ar, não

sendo afetado pelo processo de cristalização. Assim, testaram-se vários valores de h e ajustaram-se à curva experimental, e verificou-se qual era o melhor.

4.2.1. Experimentos de choque térmico para o polietileno de baixa densidade com alumínio (PEBD+Al)

Nas figuras 4.5 a 4.8, são apresentados os resultados de choque térmico para o PEBD com alumínio, nas diferentes velocidades de resfriamento. Utilizou-se então, a metodologia de se ajustar as curvas simuladas às curvas experimentais na porção inicial antes da cristalização, determinando-se os melhores coeficientes de transferência de calor por convecção (h). O valor de h obtido para cada condição de resfriamento está mencionado em cada gráfico específico.

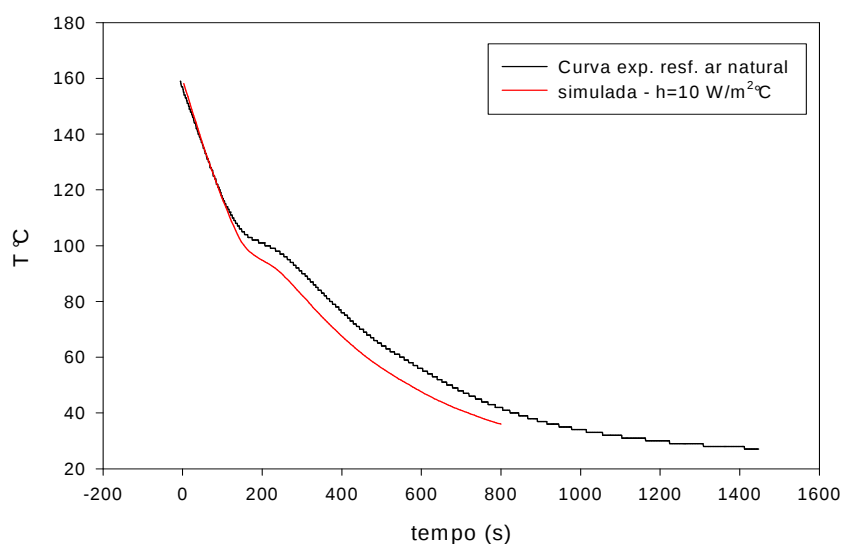


Figura 4-5 Perfil de temperatura do PEBD+Al experimental para resfriamento em ar natural (sem circulação forçada), correspondendo a posição $y/Z=0,26$. Perfil de temperatura simulado para posição $y/Z=0,26$ utilizando-se os parâmetros $h=10\text{W/m}^2\cdot^\circ\text{C}$ e $k= 1\text{ W/m}\cdot^\circ\text{C}$.

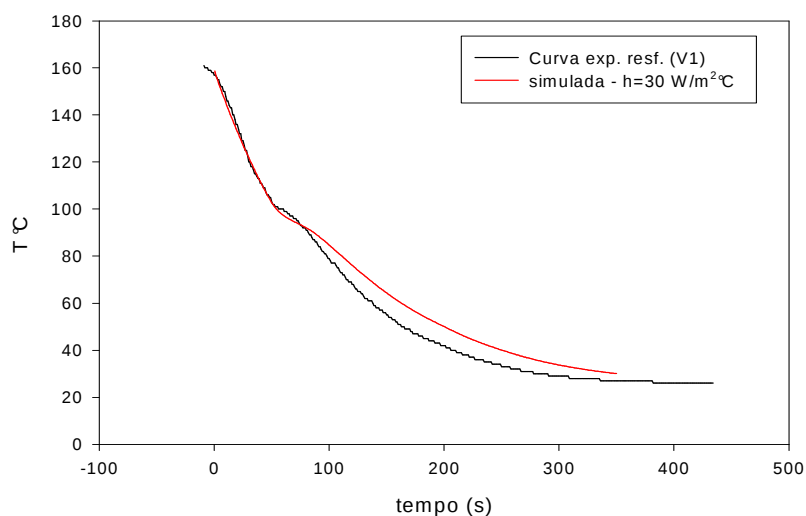


Figura 4-6 Perfil de temperatura do PEBD+Al experimental para resfriamento em ar forçado (com circulação forçada – V1), correspondendo a posição $y/Z=0,2$. Perfil de temperatura simulado para posição $y/Z=0,2$ utilizando-se os parâmetros $h=30\text{W/m}^2\cdot^{\circ}\text{C}$ e $k=1,0 \text{ W/m}\cdot^{\circ}\text{C}$.

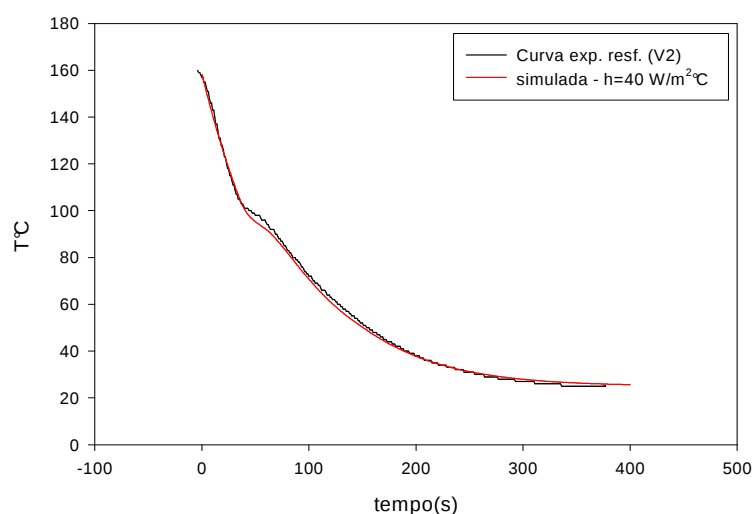


Figura 4-7 Perfil de temperatura do PEBD+Al experimental para resfriamento em ar forçado (com circulação forçada – V2), correspondendo a posição $y/Z=0,26$. Perfil de temperatura simulado para posição $y/Z=0,26$ utilizando-se os parâmetros $h=40\text{W/m}^2\cdot^{\circ}\text{C}$ e $k=1,0 \text{ W/m}\cdot^{\circ}\text{C}$.

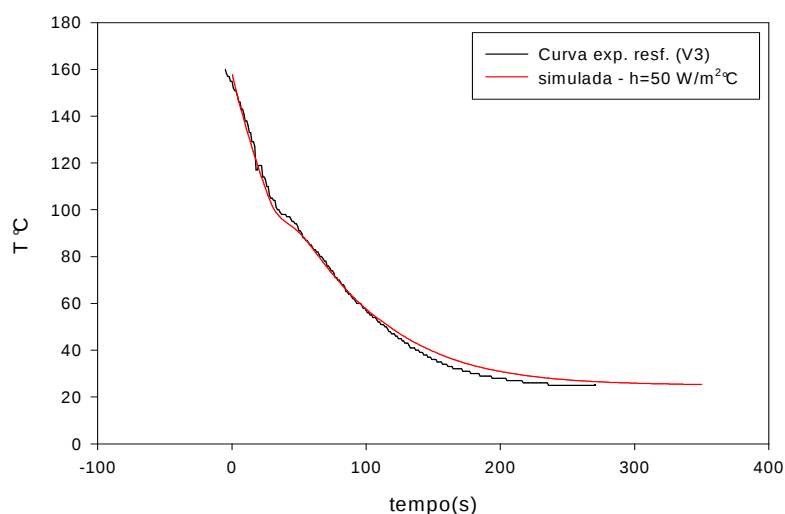


Figura 4-8 Perfil de temperatura do PEBD+Al experimental para resfriamento em ar forçado (com circulação forçada – V3), correspondendo a posição $y/Z=0,3$. Perfil de temperatura simulado para posição $y/Z=0,3$ utilizando-se os parâmetros $h=50\text{ W/m}^2\cdot^\circ\text{C}$ e $k=1,0\text{ W/m}\cdot^\circ\text{C}$.

Das curvas apresentadas nas figuras de 4.5 a 4.8, pode-se constatar que a simulação via elementos finitos utilizando-se o software ANSYSTM possibilitou um ajuste relativamente bom na descrição da solidificação do polímero nos experimentos de choque térmico. Possibilitou verificar nitidamente o efeito da cristalização sobre o resfriamento, como mostra a mudança de inclinação na curva na região de cristalização, fato este coerente com o observado na curva experimental. Então o ajuste se mostrou bastante razoável para as diversas velocidades de resfriamento, sendo coerentes os valores de coeficiente de transferência de calor por convecção (h) que foram determinados. Isto é, para velocidades de resfriamento maiores, foram necessários valores de h maiores, variando de 10 a $50\text{ W/m}^2\cdot^\circ\text{C}$, correspondendo às velocidades típicas de ventiladores comerciais.

Comparando-se este trabalho com dados de CARVALHO [32], na porção final o ajuste foi muito bom, pelo menos nos casos apresentados nas figuras 4.7 e 4.8. Em [32], observou-se que há sempre uma discrepância na etapa final da curva de resfriamento, fato este associado à questão de se ter desprezado a área lateral dos discos na transferência de calor, devido à necessidade de considerar transferência unidimensional ao longo da

espessura, de modo a não complicar a formulação do fenômeno, pois o método numérico adotado naquele trabalho era o de diferenças finitas. No ANSYSTM, tendo em vista a facilidade de se considerar transferência de calor em mais de uma dimensão, foi considerada convecção em todas as áreas. Além disto, no presente estudo utilizou-se discos de 50 mm de diâmetro, bem maiores que os de 25 mm empregados em [32]. Assim, o melhor ajuste obtido no presente trabalho pode ser devido ao fato de se utilizar um disco maior, comparado ao disco do trabalho anterior [32], e também ao fato de se ter considerado a área lateral na transferência de calor.

Como pode ser observado nas figuras 4.9 e 4.10, o gradiente de temperatura aparece em toda a “peça”, pois o coeficiente de transferência de calor por convecção é aplicado em toda a superfície do disco. Como a cristalização ocorre na faixa de mais ou menos 90 a 100 °C, observa-se que as laterais dos discos já estão começando a solidificar enquanto que no centro, o disco ainda encontra-se fundido.

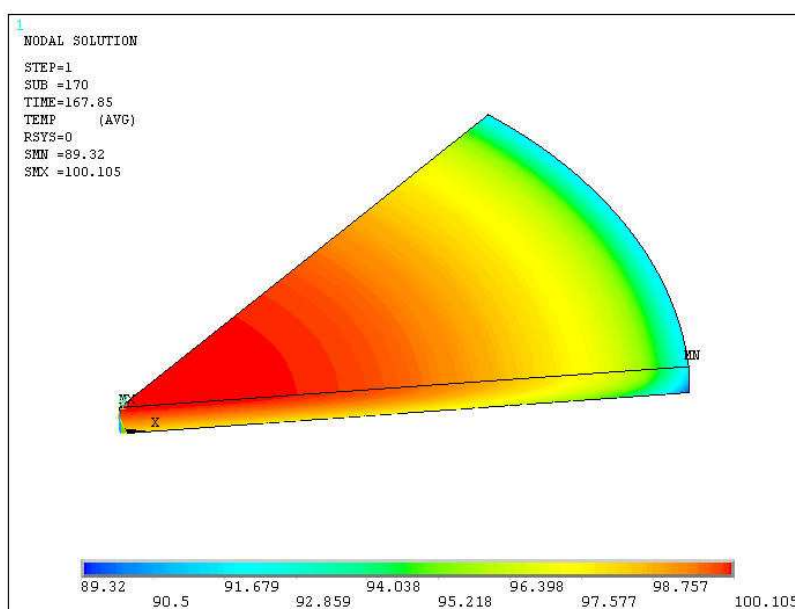


Figura 4-9 Gradiente de temperatura para o PEBD (polietileno de baixa densidade) puro, no experimento de choque térmico, com $h=10\text{W/m}^2\cdot\text{°C}$.

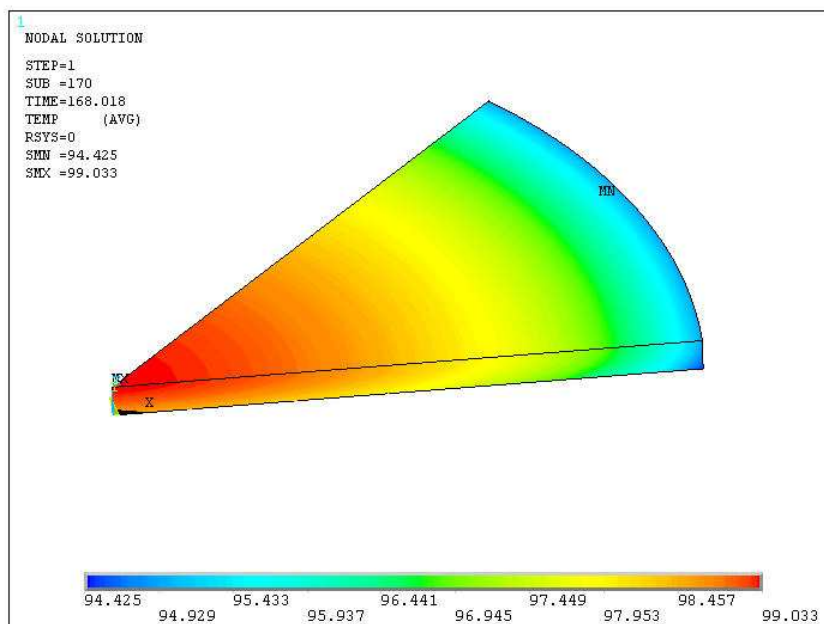


Figura 4-10 Gradiente de temperatura para o PEBD com alumínio, no experimento de choque térmico, $h=10\text{W/m}^2\cdot\text{C}$.

4.2.2. Experimentos de choque térmico para o polietileno de baixa densidade (PEBD) puro:

Nas figuras 4.11 à 4.14 são apresentados os resultados de choque térmico para o PEBD puro, nas diferentes velocidades de resfriamento.

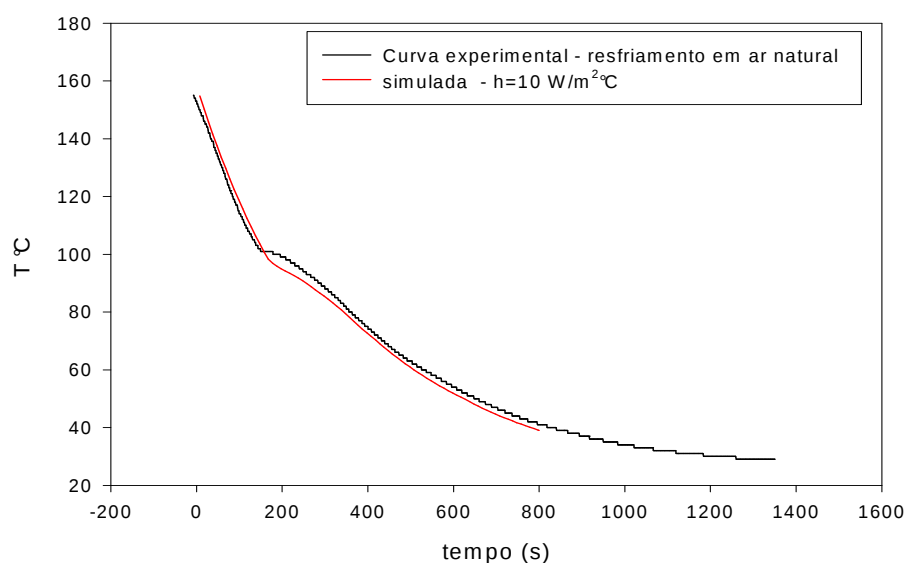


Figura 4-11 Perfil de temperatura do PEBD puro experimental para resfriamento em ar natural (sem circulação forçada), correspondendo a posição $y/Z=0,26$. Perfil de temperatura simulado para posição $y/Z=0,26$ utilizando-se os parâmetros $h=10\text{W/m}^2\text{°C}$ e $k= 0,5 \text{ W/m.°C}$.

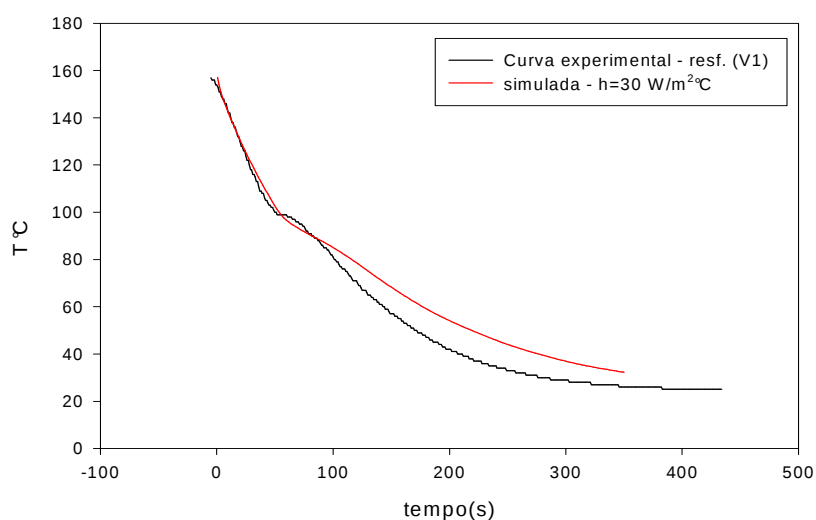


Figura 4-12 Perfil de temperatura do PEBD puro experimental para resfriamento em ar forçado (com circulação forçada – V1), correspondendo a posição $y/Z=0,26$. Perfil de temperatura simulado para posição $y/Z=0,26$ utilizando-se os parâmetros $h=30\text{W/m}^2\text{°C}$ e $k=0,5 \text{ W/m.°C}$.

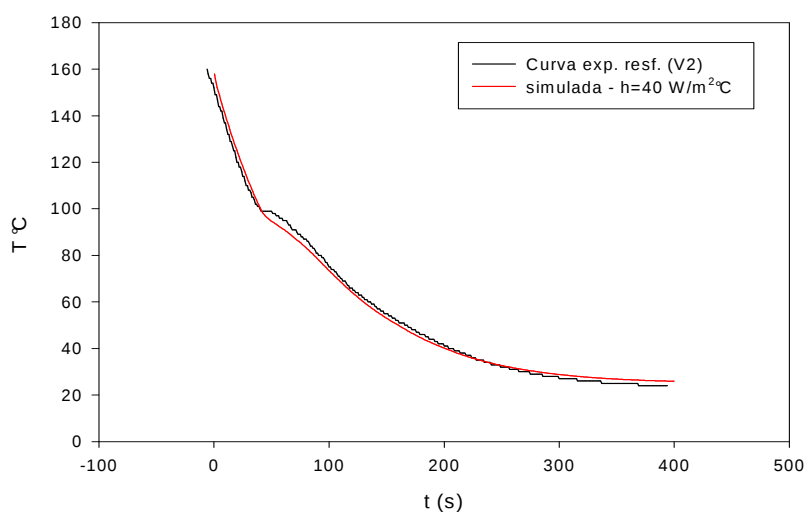


Figura 4-13 Perfil de temperatura do PEBD puro experimental para resfriamento em ar forçado (com circulação forçada – V2), correspondendo a posição $y/Z=0$. Perfil de temperatura simulado para posição $y/Z=0$ utilizando-se os parâmetros $h=40 \text{ W/m}^2\cdot^{\circ}\text{C}$ e $k=0,5 \text{ W/m}\cdot^{\circ}\text{C}$.

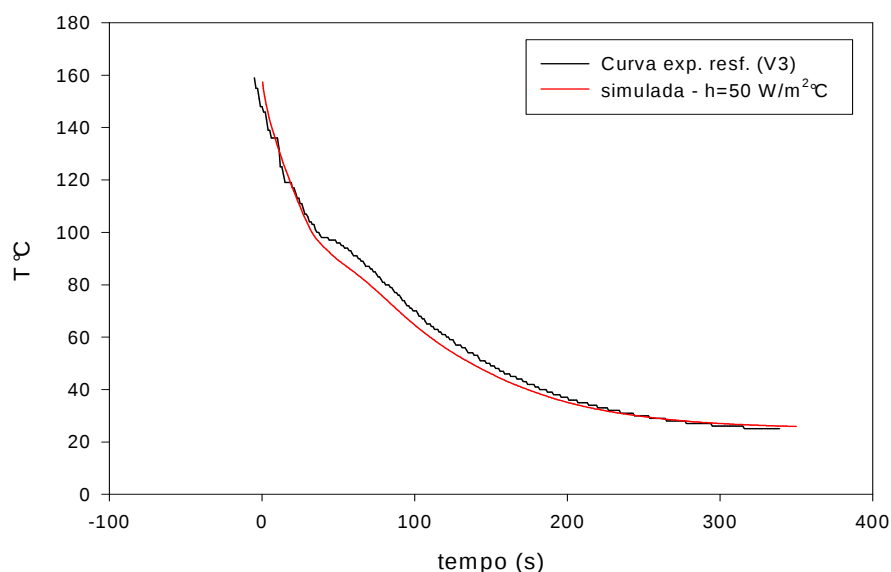


Figura 4-14 Perfil de temperatura do PEBD puro experimental para resfriamento em ar forçado (com circulação forçada – V3), correspondendo a posição $y/Z=0,2$. Perfil de temperatura simulado para posição $y/Z=0,2$ utilizando-se os parâmetros $h=50 \text{ W/m}^2\cdot^{\circ}\text{C}$ e $k=0,5 \text{ W/m}\cdot^{\circ}\text{C}$.

Com relação ao PEBD puro, os resultados apresentaram uma tendência geral parecida com o caso do PEBD+Al, apresentando os diversos

coeficientes de transferência de calor por convecção (h) na mesma faixa entre 10 e 50 W/m²°C para as três velocidades de circulação de ar (V_1 , V_2 e V_3), sendo, portanto, coerentes com os obtidos para o PEBD + AL.

Quanto ao efeito de solidificação do polímero nas curvas experimentais, a curva de PEBD puro deveria apresentar tal efeito mais pronunciado, pois apresenta uma fração maior de polietileno, comparado com o outro que tem 15% de alumínio que, obviamente, não sofre transformação de fase nesta faixa de temperatura. Em princípio o ΔH_{total} (calor total liberado) é maior para o PEBD puro. Além disto, também a condutividade térmica (k) é menor para o polietileno puro, então, deveria aparecer mais esse efeito de solidificação (cristalização) devido à dificuldade de retirada desta energia que é liberada pela cristalização. Porém não foi o que aconteceu, sendo que as curvas apresentam efeito de cristalização praticamente igual, como mostra a mudança de inclinação na região de cristalização. A explicação para este comportamento deve estar associada ao fato do calor de cristalização ter se mostrado praticamente o mesmo para o polietileno carregado com alumínio e para o polietileno puro, como mostra a tabela 4.1.

Os resultados simulados para o perfil de resfriamento do PEBD com alumínio se mostraram mais próximos dos correspondentes experimentais quando comparados aos do PEBD puro e seus respectivos experimentais, sendo este comportamento de certa forma inesperado, pois, em princípio, não há algo que justifique o porque desta situação. O inverso poderia ser esperado, pois no caso de PEBD com alumínio, houve uma dificuldade maior em se determinar com precisão a posição do microtermopar, o que poderia levar a maior incerteza na posição do mesmo. Como a velocidade de resfriamento depende da posição, poder-se-ia estar errando um pouco em função desta dificuldade.

Mas em geral, os resultados para o PEBD puro também indicaram um bom ajuste, confirmando a questão da validação da metodologia de se utilizar o software ANSYSTM para a simulação de um processo de solidificação que envolva a cristalização, utilizando-se a curva de entalpia com calor de cristalização embutido.

Um aspecto interessante de se observar nas curvas de resfriamento de choque térmico tanto para o PEBD + Al quanto para o PEBD puro é o fato do efeito da cristalização ser mais pronunciado nas curvas experimentais do que o predito nas simulações. Talvez a explicação para isto esteja na limitação do método de se embutir a cristalização na curva de entalpia em função da temperatura, como mostrado nas figuras 4.3 e 4.4. Observa-se que neste método não é possível se prever o efeito de cristalização isotérmica, pois a curva de entalpia ficaria inalterada caso a temperatura fosse constante. Sendo assim, não haveria nenhuma liberação de calor apenas com o passar do tempo. Sabe-se, no entanto, que na prática, mesmo se a temperatura permanecesse constante na região de cristalização o processo de transformação de fase teria prosseguimento, com a conseqüente liberação de calor. Sendo assim, o método da entalpia despreza a cristalização que ocorre com o passar do tempo, levando em conta apenas a cristalização associada à diminuição de temperatura. Como a liberação de calor acaba diminuindo a velocidade de resfriamento, ela acaba diminuindo a “cinética” de liberação de calor prevista pela curva de entalpia, levando a uma curva predita com um efeito de cristalização menos intenso que o real. Esta é, portanto, uma desvantagem do método de se levar em conta a cristalização através da curva de entalpia, quando comparada ao uso de uma equação que descreva a cinética de cristalização, como a equação de Nakamura, por exemplo. No entanto, este método da entalpia apresenta a vantagem de ser necessária apenas a curva de DSC para se obter a entalpia em função da temperatura, não sendo necessário o emprego de nenhuma equação de cinética e não sendo necessário nenhum método para determinação dos parâmetros desta equação.

A figura 4.15 apresenta uma comparação entre as curvas de resfriamento simuladas para o PEBD + Al e para o PEBD puro, pois a comparação das curvas experimentais não seria muito adequada, pois não se pode garantir que o microtermopar se encontra na mesma posição no caso de perfis experimentais. Como a taxa de resfriamento depende da posição, seria inadequado fazer a comparação dos dados experimentais. Mas, a partir do

melhor ajuste que foi feito em cada caso, foi feita uma simulação para o mesmo h e para a mesma posição para efeito comparativo, mas levando-se em conta as diferenças de k e densidade. A partir das curvas simuladas levando-se em conta os dados de entalpia experimental e as propriedades características de cada amostra, observa-se na figura 4.15 que não há praticamente nenhuma diferença na velocidade de resfriamento, mostrando que a diferença de condutividade térmica entre o polímero com alumínio e o polímero puro não está afetando de maneira significativa o perfil de resfriamento. Isto indica que a condutividade térmica do polímero não está sendo um fator significativo na determinação da velocidade de resfriamento, pelo menos para estas condições.

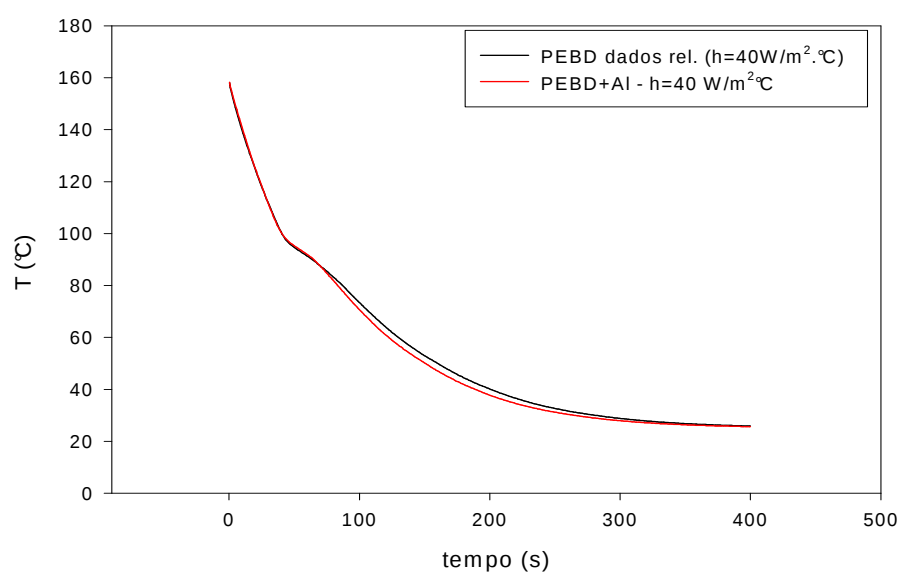


Figura 4-15 Perfil de temperatura em função do tempo para PEBD e PEBD+Al, com $h=40\text{ W/m}^2\cdot^\circ\text{C}$.

Através da figura 4.15 pode-se confirmar também a questão da influência da solidificação (efeito da liberação de calor), que não se mostrou muito diferente para o polímero puro em relação ao polímero carregado com alumínio, apresentando praticamente o mesmo efeito, como comentado anteriormente.

A figura 4.16 apresenta uma comparação das curvas de resfriamento para o PEBD puro, usando-se as propriedades do artigo de Gogos [30] e também as propriedades do relatório do estudo de caracterização do PEBD + Al [40].

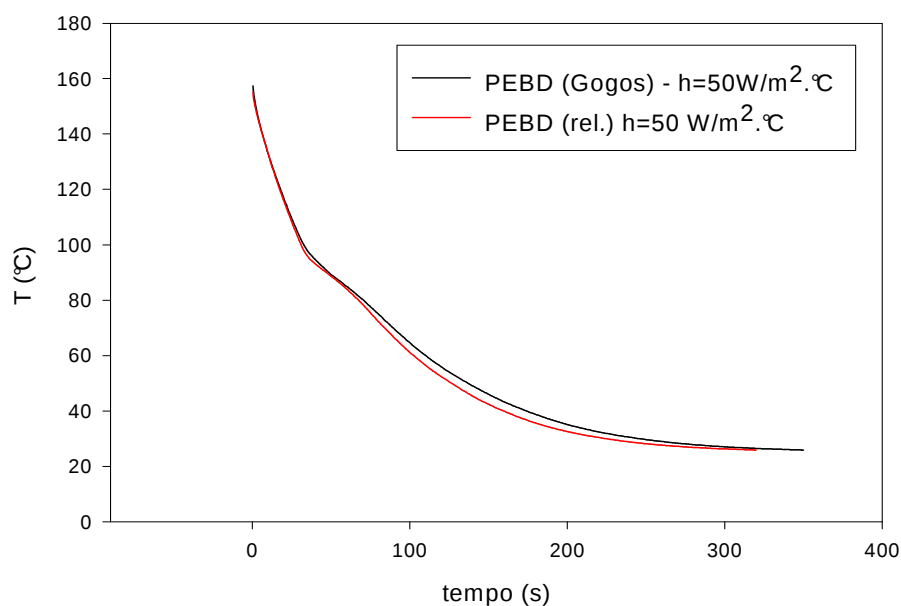


Figura 4-16 Perfil de temperatura em função do tempo para PEBD [30] e PEBD [42].

Como observado na figura 4.16, não houve muita diferença nas curvas de resfriamento, mesmo apresentando valor de densidade e condutividade térmica (k) diferentes. Isto mostra mais uma vez que o k não está sendo um parâmetro tão importante na determinação da velocidade de resfriamento.

4.3 Simulação da Rotomoldagem

4.3.1. Curva de entalpia utilizada para simulação da rotomoldagem

Como explicado no capítulo 3, a curva de entalpia foi obtida a partir da equação 3.2, onde se utilizou dados de literatura [30]. O ΔH_c que é o L_c (calor

latente de solidificação), foi distribuído numa faixa de 10 °C na curva. Então a figura 4.17 mostra a curva de entalpia com a cristalização embutida, utilizada para a simulação da rotomoldagem nas mesmas condições de Gogos et. al [30], utilizada para validação da simulação realizada no presente estudo.

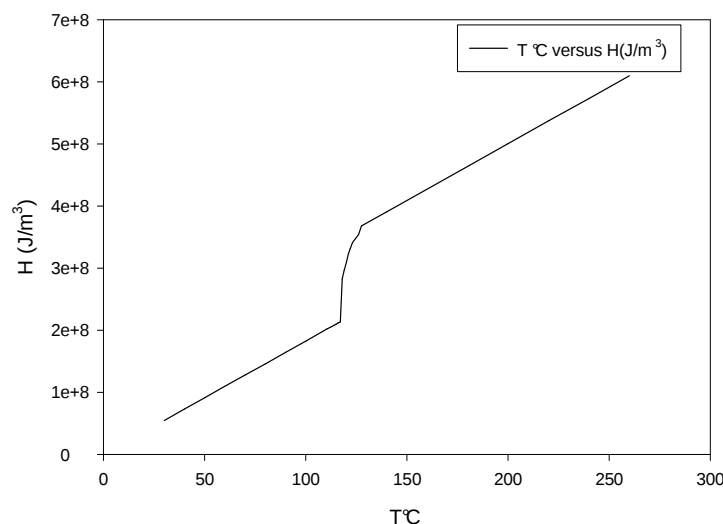


Figura 4-17 Curva de temperatura versus entalpia para a rotomoldagem utilizada para validação dos resultados através da comparação com os resultados de Gogos et. al [30].

4.3.2. Validação da simulação da rotomoldagem através de comparação com resultados de literatura

Como no presente trabalho utilizou-se a curva de entalpia com a cristalização embutida, e como não se levantou resultados experimentais próprios, para efeito de validação da simulação, os dados simulados foram comparados com dado experimental e com outros dados simulados encontrados em literatura [30]. A figura 4.18 mostra esta comparação, onde são apresentados perfis de temperatura de resfriamento do molde.

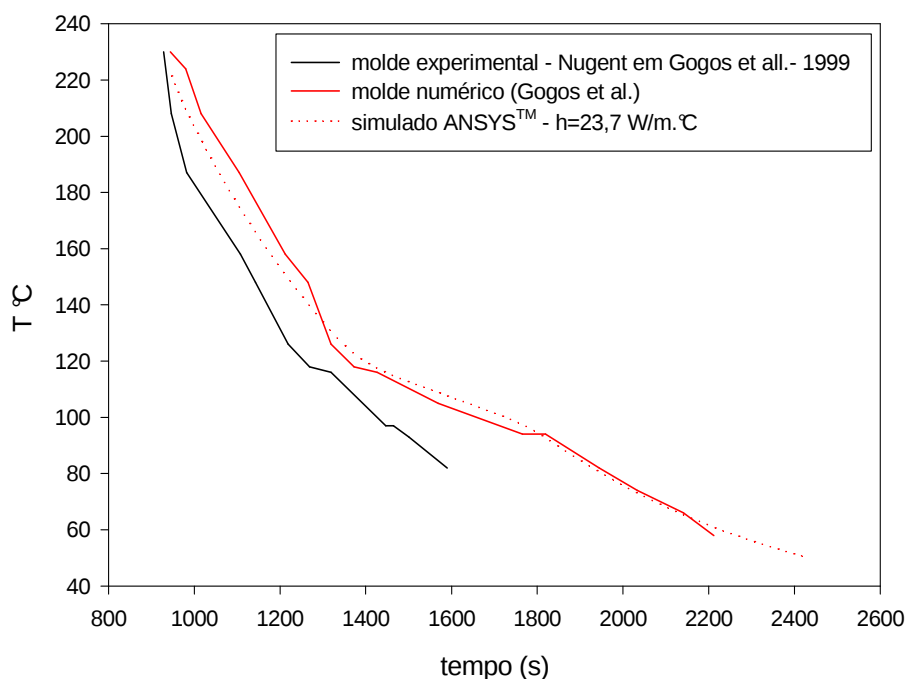


Figura 4-18 Perfis de temperatura em função do tempo para o molde, mostrando curvas de referência (simulada por Gogos e experimental de Nugent, como mencionada em Gogos) e simulada pelo ANSYSTM no presente trabalho para as mesmas condições.

Como foi mostrado na figura 2.7 da revisão bibliográfica, houve um problema na simulação da etapa de aquecimento no trabalho de Gogos, não tendo havido boa concordância com os dados experimentais de aquecimento. Como no presente trabalho só simulou-se a etapa de resfriamento, deslocou-se no tempo a curva de resfriamento simulada para corrigir o erro do aquecimento, permitindo-se avaliar apenas o resfriamento quando comparado com o dado experimental de Nugent, apresentado pelo próprio Gogos [30].

Da figura 4.18, pode-se analisar dois aspectos. O primeiro deles é que o resultado simulado de Gogos apresenta uma concordância qualitativa com o resultado experimental de temperatura do molde, mas há uma diferença, possivelmente em função do coeficiente de transferência de calor por convecção usado não ser o mais adequado, sendo inferior ao real. Entretanto, o outro aspecto a ser analisado na figura 4.18 é que o resultado simulado no presente trabalho via ANSYS^M apresenta uma concordância muito boa com o resultado simulado por Gogos (30) para as mesmas condições (com $h=23,7$

$\text{W/m}^2\cdot^\circ\text{C}$) e utilizando o método de diferenças finitas. Isto indica que os resultados simulados no presente trabalho são confiáveis. Como mencionado, mesmo o resultado simulado do Gogos não reproduziu muito bem o dado experimental do molde para este h igual a $23,7 \text{ W/m}^2\cdot^\circ\text{C}$. Para se verificar qual seria então o melhor h (coeficiente de transferência de calor por convecção), simulou-se o resfriamento utilizando-se outros valores de h (50 e $37 \text{ W/m}^2\cdot^\circ\text{C}$), como mostra a figura 4.19.

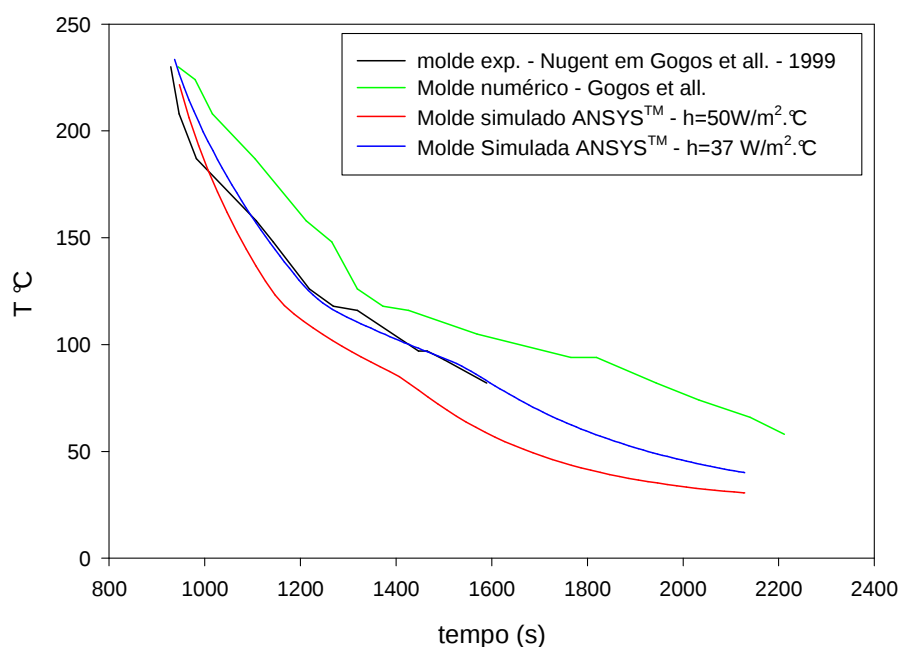


Figura 4-19 Perfis de temperatura em função do tempo, mostrando curvas de referência (Gogos) e simulada pelo ANSYS™ (usando-se $h=50$ e $37 \text{ W/m}^2\cdot^\circ\text{C}$).

Verificou-se pela figura 4.17, que o melhor h para a simulação do perfil experimental de temperatura foi o $h=37 \text{ W/m}^2\cdot^\circ\text{C}$, que possibilitou um ajuste bastante razoável para a condição experimental do molde. É um valor de h mais alto, representando um resfriamento forçado e não resfriamento ao ar natural, mas, um h perfeitamente possível dentro do processo, como mostra a faixa de h obtida para o caso de choque térmico com diferentes condições de circulação de ar.

As condições de resfriamento na rotomoldagem são diferentes para o polímero e para o molde. Então, para se ter uma idéia desse gradiente, é mostrado na figura 4.20 um resultado gráfico do ANSYSTM para uma das simulações realizadas no presente trabalho. Esta figura mostra o perfil de temperatura no polímero e no molde para um tempo específico determinado, podendo ser observado um gradiente de temperatura principalmente no polímero e não no molde. Isto era esperado, pois a condutividade térmica do molde é aproximadamente 1000 vezes maior que a do polímero, ou seja, a difusividade térmica do molde é muito maior, praticamente não tendo gradiente de temperatura no mesmo.

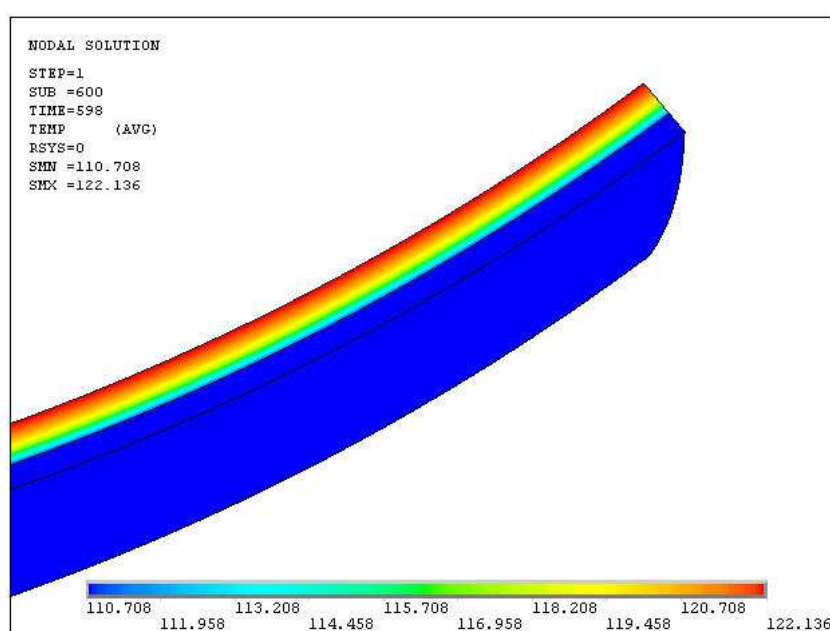


Figura 4-20 Gradiente de temperatura no molde e polímero na etapa de resfriamento da rotomoldagem para o tempo de resfriamento de 590 s. Parâmetros utilizados na simulação: $h=25 \text{ W/m}^2 \cdot ^\circ\text{C}$; $k_{\text{polímero}}=0,23 \text{ W/m}^\circ\text{C}$.

A figura 4.20 mostra o gradiente térmico por código de cores, sendo que o molde apresenta cor única (não apresentando gradiente) e, como mencionado no item materiais e métodos, a condição de contorno utilizada de contato molde e polímero foi a igualdade de temperatura, não tendo sido considerada uma resistência de contato (um gap). Na interface pode-se observar que a temperatura do polímero é praticamente igual a temperatura do molde. Caminhando-se para o interior do polímero vê-se nitidamente o gradiente, que corresponde a aproximadamente 10 °C ao longo de toda a espessura do polímero. Esse fato é muito importante para o caso da rotomoldagem, pois se observa que a condição de resfriamento é assimétrica, ou seja, a parte em contato com o molde se resfria mais rapidamente do que a parte em contato com o ar interno. E isso leva a um grande potencial de empenamento da peça. É um grande fator que leva a restrição de não se poder usar velocidades muito altas de resfriamento. O grande problema não é um resfriamento muito rápido e sim um resfriamento assimétrico, intrinsecamente associado a rotomoldagem. Isto foi comprovado nos experimentos de choque térmico onde, mesmo nas condições de resfriamento mais rápido não se observou empenamento dos discos, pois o resfriamento é simétrico, ocorrendo via convecção dos dois lados.

A figura 4.21 apresenta as simulações para o resfriamento da camada de polímero durante a rotomoldagem, utilizando-se diferentes condições de resfriamento em termos do coeficiente de transferência de calor por convecção do ar externo.

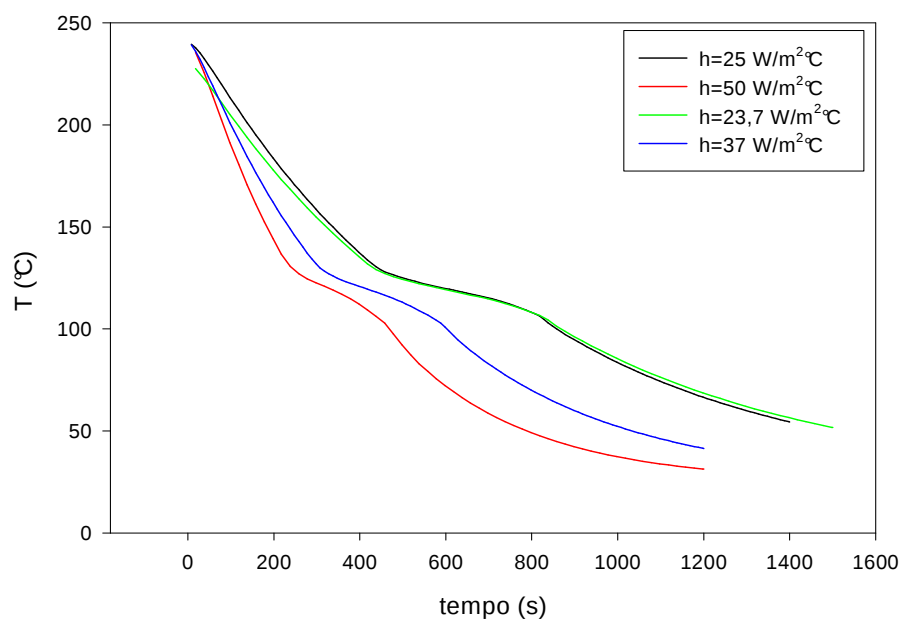


Figura 4-21 Perfis de temperatura em função do tempo para o polímero na posição da interface polímero-ar interno, mostrando a influência de diferentes valores de h (coeficiente de transferência de calor por convecção).

Como esperado, este parâmetro (h) tem um forte efeito na velocidade de resfriamento, e, portanto, na produtividade da rotomoldagem, sendo um item importante a ser considerado. Por exemplo, se a peça pudesse ser retirada a uma temperatura em torno de 60°C , observa-se na figura 4.21 que para um $h=50 \text{ W/m}^2\cdot^{\circ}\text{C}$, seria necessário esperar um tempo de 600 segundos. E para um $h=23,7 \text{ W/m}^2\cdot^{\circ}\text{C}$, para a mesma temperatura, necessitar-se-ia de um tempo aproximado de 1200 segundos. Sendo assim, observou-se que o h é um parâmetro importante que influencia no tempo de ciclo do resfriamento.

As figuras 4.22, 4.23 e 4.24 a seguir mostram para cada valor de coeficiente de transferência de calor por convecção (h), 25, 50 e $200 \text{ W/m}^2\cdot^{\circ}\text{C}$, a influência de se utilizar diferentes valores de k (condutividade térmica), no processo de rotomoldagem. Foram utilizados valores de k de 0,23 (como mencionado no artigo do Gogos) e $0,46 \text{ W/m}\cdot^{\circ}\text{C}$.

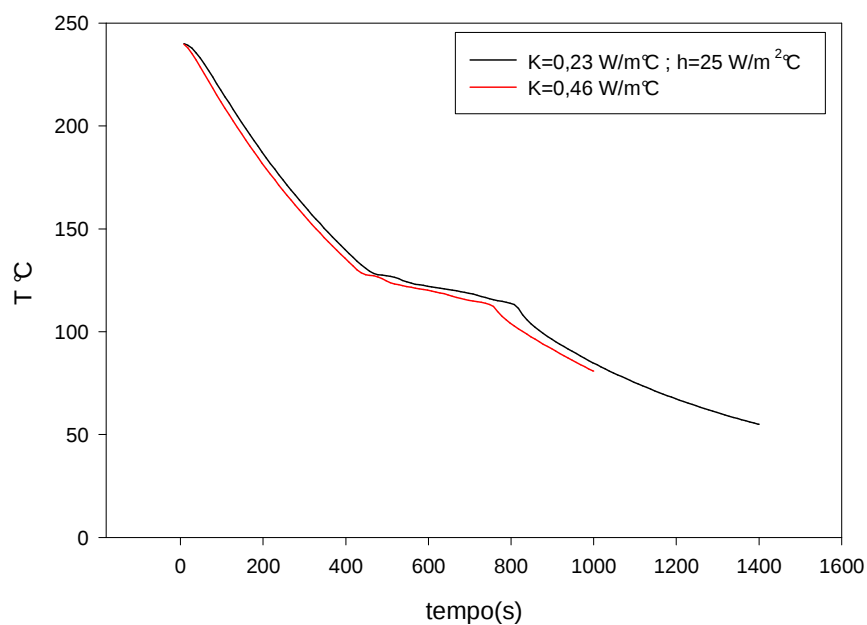


Figura 4-22 Perfis de temperatura em função do tempo, para $h=25 \text{ W/m}^2$. $^{\circ}\text{C}$, e $k=0,23$ e $0,46 \text{ W/m}^{\circ}\text{C}$ (posição: polímero-ar interno).

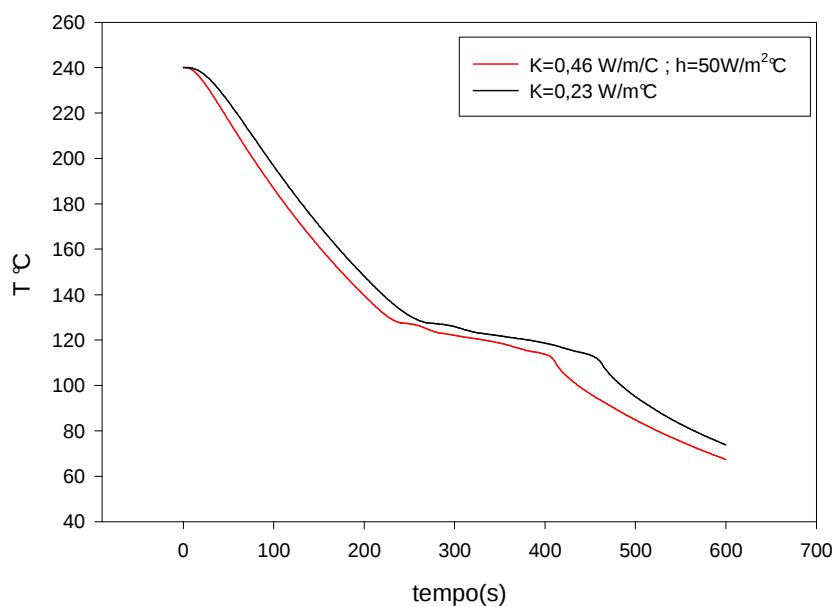


Figura 4-23 Perfis de temperatura em função do tempo, para $h=50 \text{ W/m}^2$. $^{\circ}\text{C}$, e $K=0,23$ e $0,46 \text{ W/m}^{\circ}\text{C}$, (posição: interface polímero-ar interno).

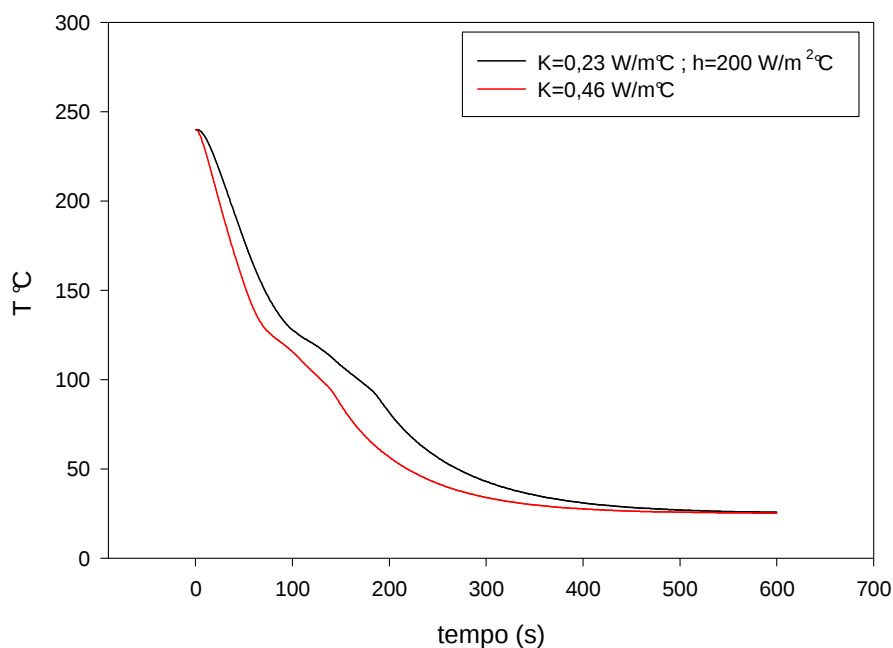


Figura 4-24 Perfis de temperatura em função do tempo, para $h=200 \text{ W/m}^2 \cdot ^\circ\text{C}$, e $k=0,23$ e $0,46 \text{ W/m} \cdot ^\circ\text{C}$, (posição: interface po límero-ar interno).

Observou-se na figuras acima, que para valores de h não muito altos (25 e $50 \text{ W/m}^2 \cdot ^\circ\text{C}$), o valor de k (condutividade térmica) não está influenciando muito. Uma mudança significativa só foi observada para h bem elevado ($h=200 \text{ W/m}^2 \cdot ^\circ\text{C}$), onde já se tem uma elevadíssima capacidade de retirada de calor por convecção. Aí sim, a condutividade térmica (k) influencia. Então, para valores de h mais baixos, conclui-se que quem está limitando a quantidade de calor a ser retirado é o próprio h , e, portanto, não faz muita diferença quando se tem muita capacidade de transferência de calor por condução.

Confirma-se assim, o caso de diferentes k no choque térmico, onde foi trabalhado com h até $50 \text{ W/m}^2 \cdot ^\circ\text{C}$, não tendo sido observada diferença significativa para os diferentes valores de condutividade térmica utilizados. Este fato é, portanto, coerente com o que foi observado na rotomoldagem.

A figura 4.25 mostra as curvas de resfriamento simuladas para o PEBD e PEBD com alumínio, levando-se em conta as suas propriedades, isto é, principalmente os diferentes valores de k .

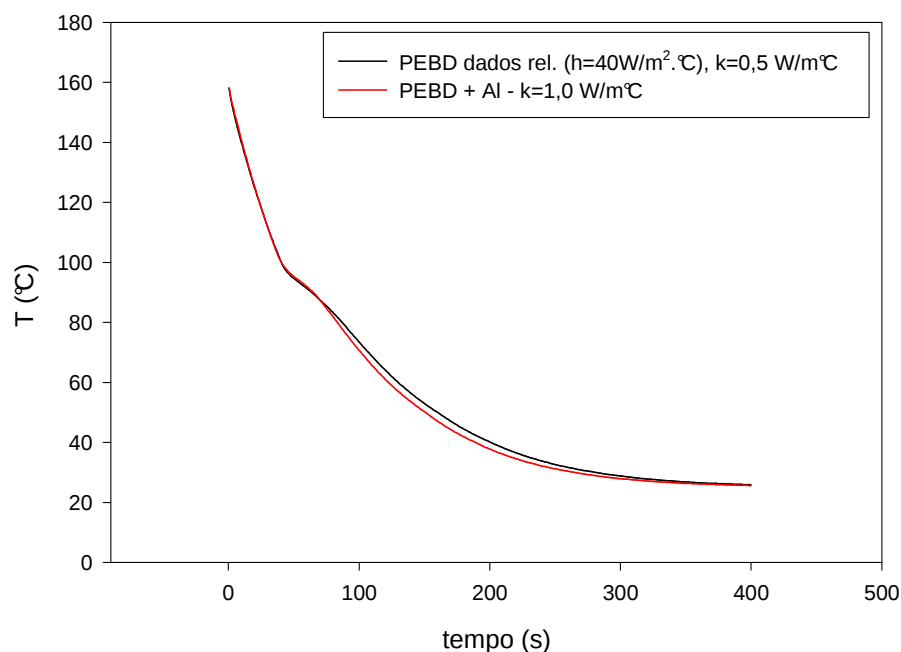


Figura 4-25 Comparação de perfis de temperatura em função do tempo do PEBD (rel.) e PEBD+Al, na rotomoldagem.

A figura 4.25 mostra que o valor de k é o dobro para o PEBD com alumínio, comparado ao PEBD puro. Novamente não se observou um efeito significativo. Confirmou-se assim, que para rotomoldagem, que trabalha com coeficiente de transferência de calor por convecção (h) relativamente baixo, o valor de k (condutividade térmica) não é um fator que influencia significativamente o processo, pelo menos no resfriamento. No processo de rotomoldagem, a etapa determinante indicou que é a transferência de calor por convecção externa (h), quando não se considera o efeito do “gap” (camada de ar) entre o polímero e o molde. Então, h é a principal variável que influencia no processo.

Para aumentar a produtividade o h é importante, porém, precisa-se tomar cuidado com o efeito de gradientes térmicos que surgem no polímero, podendo-se levar ao empenamento da peça, devido ao resfriamento assimétrico.

A figura 4.26 mostra perfis de temperatura em função do tempo para o polietileno de baixa densidade (que apresenta cristalinidade) e um polímero

hipotético similar que não apresenta cristalinidade, ou seja, na simulação utilizou-se uma curva de entalpia sem $\Delta H_{\text{cristalização}}$.

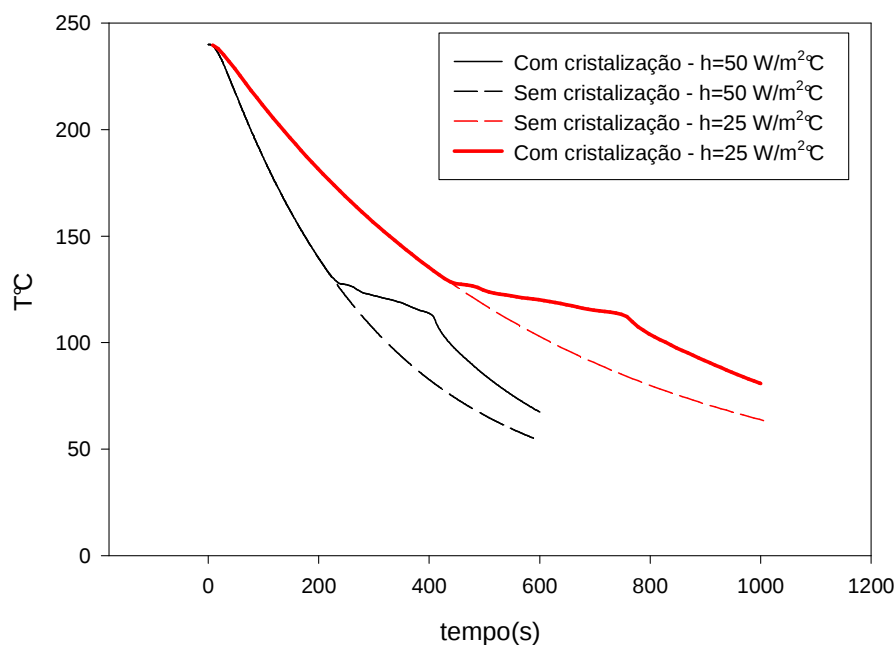


Figura 4-26 Comparação dos perfis de temperatura em função do tempo com e sem cristalização, para diferentes valores de h .

A figura 4.26 mostra o efeito da cristalização no tempo de ciclo, comparado a um polímero similar “hipoteticamente” amorfo (sem cristalização). Observa-se que a cristalização atrasa o processo de resfriamento e por isso é muito importante incluir esta etapa nas simulações para prever o perfil térmico do material.

5. Conclusões

Foi possível utilizar-se o software ANSYSTM para simulação da etapa de resfriamento do processo de rotomoldagem. Exatamente por ser um software de transferência de calor de uso geral, foi perfeitamente possível utilizá-lo, tendo sido feita a inclusão do fenômeno de cristalização (solidificação) através da curva de entalpia.

O software ANSYSTM também possibilitou a simulação dos experimentos de choque térmico, validando-se novamente a questão que é um software perfeitamente possível de ser utilizado para a simulação deste processo de solidificação, mesmo com a liberação de calor associada à transformação de fase.

No caso da rotomoldagem, os resultados obtidos simulados se mostraram compatíveis com os dados simulados de um outro trabalho de literatura e foi possível inclusive, simular um dado experimental de molde, confirmando que esta simulação se mostrou bastante satisfatória, através desta metodologia do ANSYSTM de inclusão do calor de solidificação na curva de entalpia.

O principal parâmetro que foi observado como determinante no processo da rotomoldagem, foi o coeficiente de transferência de calor por convecção (h), indicando que esta foi a etapa determinante para estas condições, ou seja, para a faixa de h que foi utilizada.

O k (coeficiente de condutividade térmica) não se mostrou um parâmetro significativo na velocidade de resfriamento, exceto para h extremos, que não são típicos da rotomoldagem. Então, em princípio, na rotomoldagem o efeito de se utilizar o PEBD com alumínio, que apresenta um k bem maior do que o PEBD, não deve ser um fator que irá influenciar muito na produtividade, isto é,

na velocidade de resfriamento, mas ainda é preciso analisar sua influencia no aquecimento.

Com relação ao efeito da cristalização, observou-se que o calor liberado pelo processo influencia a velocidade de resfriamento. Quando comparado a um polímero hipoteticamente amorfo semelhante ao polietileno, observou-se uma diminuição de produtividade, já que os tempos de ciclo aumentam. Por isso é importante incluir este fenômeno de cristalização na simulação.

6. Sugestões para trabalhos futuros

- Estudar a possibilidade, através do software ANSYSTM, de se incorporar uma equação de cinética de cristalização e não trabalhar só com a curva de entalpia, pois fica mais limitado.
- Construir de fato, um sistema de rotomoldagem, para se levantar dados experimentais, para se poder ter uma comparação.
- Simular a etapa de aquecimento da rotomoldagem, utilizando-se o próprio ANSYSTM.
- Realizar a simulação incluindo o efeito do “gap” (separação entre polímero e molde), conforme outros estudos.

7. Referências Bibliográficas

1 – ROTATION – The Magazine of international Rotational Molding Industry. Vol. V, Spring 96, p. 10-20, 1996.

2 – CRAWFORD, R. J. – Rotational Moulding of Plastics; Research Studies Press: Taunton, England, 1992.

3 - PLÁSTICO MODERNO on-line – A pequena notável tem fôlego para crescer - novembro 2000, edição nº315, 2000.

4 – BELLEHUMEUR, C.T.; BISARIA M. K.; VLACHOPOULOS J. – An experimental study and model assessment of polymer sintering, Polym. Eng. Sci., vol. 36, no.17, 1996.

5 – KONTOPOULO, M. & VLACHOPOULOS, J. – Bubble dissolution in molten polymers and its role in Rotational Molding, Polym. Eng. Sci., vol. 39, no. 7, 1999.

6 – GOGOS, G. – Bubble removal in Rotational Molding – Polym. Eng. Sci., vol. 44, no. 2, 2004.

7 – WANG, W. Q. & KONTOPOULOU, M. – Effect of molecular structure on the rotational molding characteristics of ultra-low-density ethylene – α olefin copolymers, Polym. Eng. Sci., Vol. 44, no. 3, 2004.

8 – ALBUQUERQUE, J. A. C. – O Plástico na Prática – 1ª edição, 1990, editora Sagra.

9 – PLÁSTICO INDUSTRIAL – Fibras de reforço ampliam as aplicações de produtos rotomoldados – abril 2000, p. 50-59.

- 10 – LIU S. J., TSAI C. H. – An experimental study of foamed polyethylene in rotational molding – Polym. Eng. Sci., vol. 39, p. 1776-1786, 1999.
- 11 – OLIVEIRA M. J., CRAMEZ M. C. & CRAWFORD R. J. – Struture – properties relationships in rotationally – moulded polyethylene – Journal of Materials Science, vol. 31, p. 2227 – 2240, 1996.
- 12 – INCROPERA, P. I., DEWITT, D. P. – Fundamentos de transferência de calor e de massa, editora LTC, 4^a ed., 1998.
- 13 – CINTRA, J.S. – Simulação computacional de processamento de polímeros. São Carlos: Departamento de Engenharia de Materiais/UFSCar, 1992. Notas de aula.
- 14 – BRETAS, R.E.S. – Reologia de polímeros fundidos – 1^a edição, 2000, editora da UFSCar.
- 15 - AVRAMI, M. - Kinetics of phase change. I, J. Chem. Phys., v.7, p.1103-1112, 1939.
- 16 - AVRAMI, M. - Kinetics of phase change. II, J. Chem. Phys., v.8, p.212-224, 1940.
- 17 - RAO, I. J. – On the modeling of quiescent crystallization of polymer melts Polym. Eng. Sci., vol. 44, no. 1, 2004.
- 18 - UPAPHOL, P. – Aplication of the Avrami, Tobin, Malkin, and Urbanovici-Segal macrokinetic models to isothermal crystallization of syndiotactic polypropylene – Thermochimica acta, 370, pg. 37-48, 2001.

- 19 - AKAMURA, K.; KATAYAMA, K. & AMANO, T. - Some aspects of nonisothermal crystallization of polymers. II. Consideration of the isokinetic condition, J. Appl. Polym. Sci., v.17, p.1031-1041, 1973.
- 20 - NGUYEN, K. T. & KAMAL, M.R. – Analysis of the packing stage of a viscoelastic melt, Polym. Eng. Sci., v.33, p.665-674, 1993.
- 21 - MALKIN, A. YA.; BEGHISHEV, V.P.; KEAPIN, I.A. & BOLGOV, S.A. – General treatment of polymer crystallization kinetics – Part 1. A new macrokinetic equation and its experimental verification, Polym. Eng. Sci., v.24, p.1396-1401, 1984.
- 22 - MALKIN, A. YA.; BEGHISHEV, V.P.; KEAPIN, I.A. & ANDRIANOVA, Z.S. - General treatment of polymer crystallization kinetics – Part 2. The kinetics of nonisothermal crystallization, Polym. Eng. Sci., v.24, p.1403-1409, 1984.
- 23 - FRIEDL, C.F. & McCAFFEREY, N.J. – Crystallization prediction in injection molding, Proceedings of ANTEC, p.330-332, 1991.
- 24 – CARVALHO, B. M. & SCORSIM C. – Descrição do processo de cristalização não isotérmica através da equação de Malkin – Anais do 6º Congresso Brasileiro de Polímeros, Gramado, R. S., 2001.
- 25 – MUBARA, Y.; MARTIN, P. J.; AHMAD, M. – Modelling of non-isothermal crystallization kinetics of isotactic polypropylene – Polymer 42, pg. 3171 – 3182, 2001.
- 26 – CHUAH, K. P.; GAN, S. N.; CHEE, K.K – Determination of Avrami exponent by differential scanning calorimetry for non-isothermal crystallization of polymers, Polymer 40, pg. 253-259, 1998.

27 – GOGOS, G.; OLSON, L. G.; LIU, X. & PASHAM, V. R. – New models for Rotational Molding of Plastics, Polym. Eng. Sci., vol. 38, no. 9, 1998.

28 - GOGOS G., LIU X. & OLSON L.G. – Cycle time predictions for the rotational molding process with and without mold/part separation – Polym. Eng. Sci., vol. 39, p. 617-629, 1999.

29 - LACHOPOULOS, J.; GRECO, A.; MAFFEZZOLI A. – Simulation of heat transfer during Rotational Molding, Wiley Periodicals, Inc. Adv Polym. Techn 22, 1-10, 2003, published on line in InterScience.

30 - CARVALHO B. M. – Tese de Doutorado: Estudos de cinética de cristalização aplicados à simulação da moldagem por injeção, Universidade Federal de São Carlos, 1998, 248 p.

31 - WRIGHE, J. & CRAWFORD R. J. – Simulação por computador ajuda a aprimorar a moldagem rotacional de plásticos, Plástico Industrial, nov. 2000, p. 46-53.

32 - TUCKER III C.L. – Fundamentals of Computer Modeling for Polymer Processing – p. 143 – 159, 1989.

33 - MACHADO, K. D. – Equações Diferenciais aplicadas à Física. Editora UEPG, Ponta Grossa, 1999.

34 – STEPHENSON, G. – Uma introdução às Equações Diferenciais Parciais para estudantes de Ciências. Editora Edgard Blucher Ltda, São Paulo, 1975.

35 - ASSAN, A. E. – Método dos Elementos Finitos, primeiros passos, 2ª edição, Editora Unicamp, Campinas – SP, 2003.

36 – STAROIN, F. O. R. – Dissertação de Mestrado: Simulação numérica da Proteção Catódica por Corrente Impressa do Gasoduto Enterrado, Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2003, 204 p.

37 – FILHO, G. D. S. – Dissertação de Mestrado: Comportamento mecânico do Poliuretano derivado de óleo de mamona reforçado por fibra de carbono, contribuição para o projeto de hastes de implante de quadril, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2001, 192 p..

38 – TITA, V. – Dissertação de Mestrado: Análise dinâmica teórica e experimental de vigas fabricadas a partir de materiais compósitos poliméricos reforçados, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 1999, 125p.

39 – HIEBER, C. A. & SHEN, S. F. – A Finite-Element/Finite – Difference Simulation of the injection – molding filling process, J. of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 7, pg. 1 – 32, 1980.

40 – Relatório Técnico – Caracterização do Compósito Polietileno de Baixa Densidade – Alumínio, proveniente da reciclagem de embalagens assépticas TetraPak, Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

ANEXO A

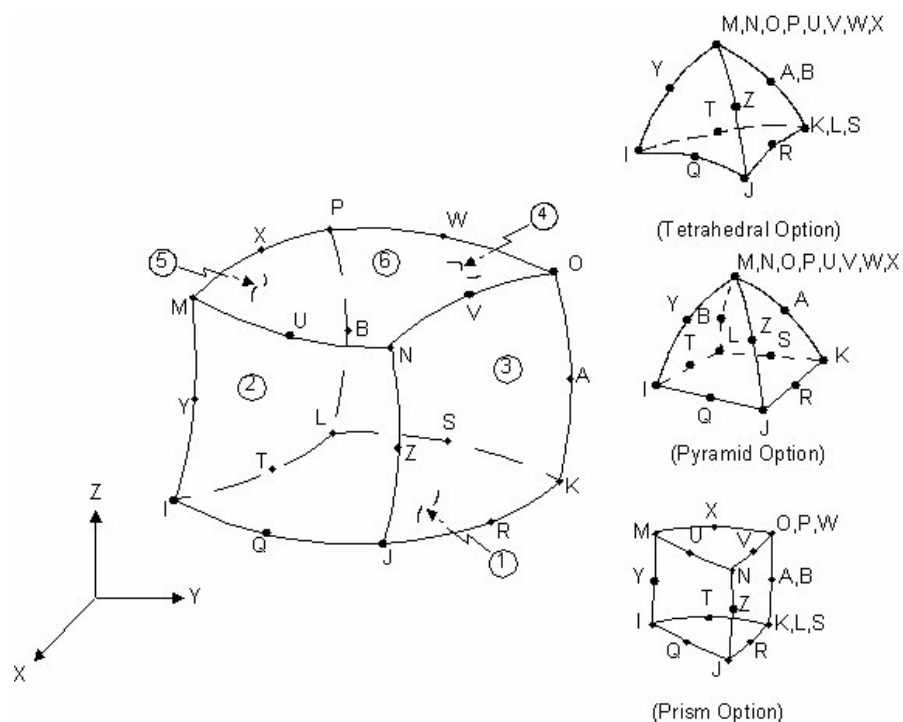


Figura A1 - Elemento SOLID 90.

Elemento de 20 nós com um único grau de liberdade, temperatura em cada nó. Os nós dos 20 elementos tem formas compatíveis aos modelos com contornos curvados. O elemento térmico com 20 nós é aplicável em 3-D, para análises de mudança de estado térmica transiente. A geometria, localização dos nós, e o sistema de coordenadas para este elemento são mostrados na figura A1. O elemento é definido pelos 20 pontos dos nós e as propriedades do material.

Convecção ou fluxo de calor (mas não ambos) podem ser impostos como cargas de superfície nas faces dos elementos como mostrado nos números circulados na figura A1.

As propriedades que podem ser utilizadas para o material são: condutividade, densidade, calor específico e entalpia. A solução dos dados associados com o elemento pode ser de duas formas: temperaturas nodais incluídas na solução nodal geral ou solução de elemento adicional.

ANEXO B

São apresentados, a seguir, os cálculos de quantidade de energia a ser retirada na forma de calor para resfriamento do ar, molde e polímero na rotomoldagem. Assim, pôde-se constatar que a energia associada ao ar é desprezível comparada às energias necessárias para resfriamento do molde e polímero.

Foi utilizado o programa SigmaPlot, e através da rotina abaixo, chegou-se aos resultados.

```
rem=0.2161
rim=0.2140
rip=rim-3.5/1000
```

```
rhoar=0.947
rhop=751
rhom=7830
```

```
car=1010
cp=2430
cm=490
```

```
DT=240-60
```

```
a=1
m=2
p=3
```

```
g=15
```

```
col(a)=4/3*3.1416*rip**3
```

```
col(m)=4/3*3.1416*(rem**3 - rim**3)
```

```
col(p)=4/3*3.1416*(rim**3 - rip**3)
```

```
col(a+10)=col(a)*rhoar*car*DT
```

```
col(m+10)=col(m)*rhom*cm*DT
```

```
col(p+10)=col(p)*rhop*cp*DT
```

```
col(g)=col(a+10)+col(m+10)+col(p+10)
```

```
col(g+1)=col(a+10)/col(g)*100
```

```
col(g+2)=col(m+10)/col(g)*100
```

$$\text{col}(g+3)=\text{col}(p+10)/\text{col}(g)*100$$

$V_{ar} = 3.9e-2 \text{ m}^3$ massa de ar = 0.03693 Kg
 $V_{molde} = 1.2e-3 \text{ m}^3$ massa molde= 9.396 Kg
 $V_{pol} = 2.0e-3 \text{ m}^3$ massa pol.= 1.5 Kg

$Q_{ar} = 6726.5 \text{ J}$ corresponde a 0.4 % do Q total
 $Q_{molde} = 842835.6 \text{ J}$ corresponde a 56.2 % do Q total
 $Q_{pol} = 650882.9 \text{ J}$ corresponde a 43.4 % do Q total

Se todo o calor associado ao resfriamento do ar fosse inserido no polímero de forma adiabática, o máximo de aquecimento na parte polimérica seria:
 $Q_{ar}/(V_{pol}*\rho_{hop}*c_p)=1.8 \text{ }^{\circ}\text{C}$